



## FENÔMENO DE FRATURA INTERGRANULAR ASSISTIDA POR OXIDAÇÃO EM SUPERLIGAS DE NÍQUEL 718

Amanda de Vasconcelos Varela

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Luiz Henrique de Almeida  
Monica Costa Rezende

Rio de Janeiro  
Setembro de 2017

FENÔMENO DE FRATURA INTERGRANULAR ASSISTIDA  
POR OXIDAÇÃO EM SUPERLIGAS DE NÍQUEL 718

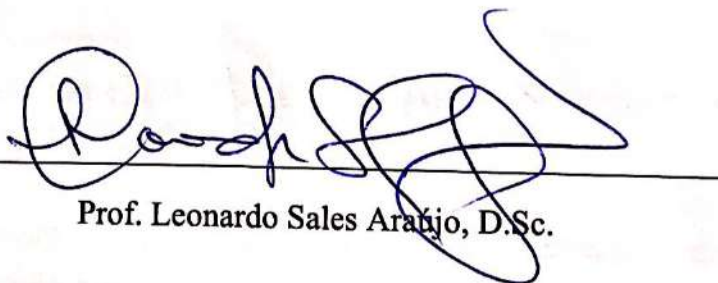
Amanda de Vasconcelos Varela

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:



Prof. Luiz Henrique de Almeida, D.Sc.



Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.



Prof. André Luiz Pinto, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
SETEMBRO DE 2017

Varela, Amanda de Vasconcelos

Fenômeno de Fratura Intergranular Assistida por Oxidação em Superligas de Níquel 718 / Amanda de Vasconcelos Varela. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

IX, 124 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 117-124.

1. Inconel 718 2. Oxidação. 3. Propriedades mecânicas.  
I. Almeida, Luiz Henrique de. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*“... até aqui nos ajudou o Senhor.”*  
*[1 Samuel 12]*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pela sua infinita bondade, amor e proteção.

Aos meus pais, primeiros e eternos apoiadores das minhas escolhas e sonhos.

Ao meu marido, por seus esforços neste período.

Ao meu querido orientador, mestre e amigo, Luiz Henrique de Almeida, por sempre acreditar em mim e oferecer tantas oportunidades de crescimento.

Aos Professores Leonardo Sales e Matheus Mendes, por sua valiosa ajuda, boa vontade e contribuição ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos do PEMM, especialmente Oswaldo, Robson e Manoel, que foram essenciais ao andamento deste trabalho.

Aos meus amigos, especialmente a Gabriella, Tamirys e Raphael, que foram grandes incentivadores e me acompanharam em cada etapa dessa conquista.

Ao meu aluno Henrique, pelo valioso suporte a este trabalho.

À Capes e FAPERJ, pelo suporte financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

FENÔMENO DE FRATURA INTERGRANULAR ASSISTIDA  
POR OXIDAÇÃO EM SUPERLIGAS DE NÍQUEL 718

Amanda de Vasconcelos Varela

Setembro/2017

Orientador: Luiz Henrique de Almeida

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A superliga de níquel Inconel 718 tem sido usada por décadas nas indústrias aeroespacial e nuclear por sua boa combinação de resistência mecânica e resistência à oxidação. No entanto, entre aproximadamente 650 e 850°C, ocorre o fenômeno identificado na literatura pela sigla OAIC (*Oxidation Assisted Intergranular Cracking*), que lhe confere um comportamento frágil e, portanto, estabelece um limite de temperatura à sua aplicação. Apesar do número de trabalhos disponíveis na literatura sobre o tema, não há explicação consistente sobre os mecanismos responsáveis pela sua ocorrência e a dependência destes com as variáveis termodinâmicas e as condições de carregamento. Por isso, o fenômeno foi caracterizado através de ensaios de tração a quente em diferentes taxas de deformação e por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, a partir do material na condição solubilizada. A faixa de temperatura de ocorrência do fenômeno, segundo a evidência da presença de trincas intergranulares nas superfícies de fratura, variou conforme a taxa aplicada, manifestando-se entre 650 e 900°C. O efeito da disponibilidade de oxigênio foi observado e, embora necessária, não demonstrou ser determinante no efeito de fragilização. Os resultados indicam que a decomposição do NbC e a consequente formação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não explicam plenamente o mecanismo para a fratura e nem corroboram a sua cinética. Por outro lado, a segregação de Nb e a precipitação dinâmica de  $\gamma''$  nos contornos, associados a um estado de tensões nessa região podem explicar a rápida nucleação e propagação de trincas.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

OXIDATION ASSISTED INTERGRANULAR CRACKING  
PHENOMENON ON 718 NICKEL SUPERALLOYS

Amanda de Vasconcelos Varela

September/2017

Advisor: Luiz Henrique de Almeida

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Nickel Alloy 718 has been used for decades in nuclear and aerospace industries due to its good combination of mechanical and oxidation resistance. However, approximately between 650 and 850°C, a phenomenon referred to OAIC (*Oxidation Assisted Intergranular Cracking*) in the literature occurs and it embrittles the alloy, adding a limitation to its application. Despite the numerous studies on this topic, there is no consistent explanation regarding the mechanisms involved nor their dependency on thermodynamic variables or loading conditions. Because of this, we have characterized OAIC by hot tensile testing at different strain rates and scanning and transmission electron microscopies, with the alloy in the solutionized condition. In this study, the phenomenon had different onset temperatures for each deformation rate, indicated by intergranular cracks on the fractured surfaces, between 650 and 900°C. Oxygen availability was considered, but it was not shown to be crucial to embrittlement. The results suggest that the decomposition of NbC and consequent Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formation do not play a decisive role in the mechanism for failure nor agree with its kinetics. On the other hand, we found some evidence that the Nb segregation and dynamic precipitation of  $\gamma''$  on the grain boundaries, together with a stress triaxiality on the region, are associated with fast crack nucleation and propagation.

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
2.1. Superligas de Níquel .....	5
2.2. Inconel 718.....	7
2.3. Efeito dos elementos de liga .....	9
2.4. Tratamentos térmicos .....	11
2.5. Microestrutura da liga Inconel 718 .....	14
2.6. Propriedades Mecânicas.....	20
2.7. Fragilização na Inconel 718.....	21
2.7.1. Energia de ativação.....	43
2.8. Envelhecimento dinâmico .....	45
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>49</b>
3.1. Material como recebido.....	49
3.2. Tratamentos térmicos .....	51
3.3. Metalografia .....	53
3.4. Ensaio de tração .....	53
3.5. Cálculo da Energia de Ativação.....	56
3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	56
3.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	57
3.8. Fluxograma.....	58
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>59</b>
4.1. Ensaio mecânicos.....	59
4.1.1. Ensaio de Tração sob vácuo de $1,7 \times 10^{-2}$ mbar .....	59
4.1.2. Ensaio de Tração sob vácuo de $1,5 \times 10^{-1}$ mbar .....	68
4.2. Microscopia eletrônica de varredura .....	73
4.2.1. Taxa de deformação de $3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .....	73
4.2.2. Taxa de deformação de $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .....	76
4.2.3. Taxa de deformação de $3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .....	81
4.3. Análise da seção longitudinal dos corpos de prova de tração .....	83



4.3.1. Perfil da seção longitudinal .....	83
4.3.2. Mapeamento de composição química por EDS.....	90
4.4. Energia de ativação.....	100
4.5. MET .....	102
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	107
6. CONCLUSÕES.....	115
7. REFERÊNCIAS.....	117

# 1. INTRODUÇÃO

As superligas de níquel representam uma classe de materiais desenvolvida com objetivo de suportar longos tempos de serviço em ambientes extremos, como exposição a altas temperaturas e meios corrosivos, mantendo elevado desempenho. Seu aperfeiçoamento foi feito por décadas, principalmente no ajuste da composição química e avanço das tecnologias de processamento, permitindo sua aplicação em temperaturas de trabalho cada vez mais elevadas [1]. A versatilidade dessas ligas está aliada a ótimas propriedades mecânicas a temperaturas altas, além de excelentes resistências a corrosão e a fluência, mantendo a estabilidade superficial. Por isso, é comum sua utilização em partes quentes de turbinas de jato, motores de foguetes, sistemas de gaseificação, plantas químicas, entre outras aplicações nas indústrias nuclear, aeronáutica e petroquímica [2,3].

A Inconel 718 é a superliga mais utilizada atualmente, representando cerca de 50% da produção de superligas comerciais [4]. Esta liga a base de níquel, ferro e cromo, com elevada adição de nióbio de até 5%, destaca-se por sua combinação de propriedades, que inclui alta resistência e boas conformabilidade e usinabilidade. Descrita como complexa, esta liga possui grande variedade de elementos químicos, com principais adições, além do nióbio, de alumínio, titânio e molibdênio. A precipitação de fases metaestáveis e coerentes, como  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ ) e  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ), é responsável pelo endurecimento da liga, sendo a última a principal fase endurecedora. Esta última transforma-se na fase  $\delta$  com o tempo e temperatura, que tem poder de endurecimento reduzido. A fase  $\delta$  pode atuar no controle de tamanho de grão, mas é comum sua relação com a perda de resistência do material e susceptibilidade a corrosão sob tensão.

A utilização destas superligas em aplicações industriais é circunstancialmente dependente de sua integridade em serviço em altas temperaturas. Por isso, é necessária atenção a possíveis variações na microestrutura que podem comprometer este bom desempenho. A literatura relata que em exposição ao ar, entre 500 e 800°C, é possível observar perda de ductilidade e fratura intergranular, comumente associada ao

mecanismo conhecido por OAIC (*Oxidation Assisted Intergranular Cracking*). Este fenômeno sobrepõe o efeito protetor da barreira formada pelos óxidos de cromo e alumínio, uma vez que o oxigênio do ambiente difunde-se rapidamente e de maneira preferencial pelos contornos de grão, fragilizando o material e o levando a fraturar prematuramente [5,6].

Alguns trabalhos que investigaram o OAIC em superligas de níquel deformadas a temperaturas elevadas, embora reconheçam a influência do oxigênio no modo de fratura, demonstram que não existe um consenso em relação às temperaturas de início e fim do fenômeno, assim como a explicação fenomenológica para a sua ocorrência. O efeito do ambiente, inclusive, é apenas um componente necessário ao processo deletério, mas não suficiente para que ele ocorra [7]. Por isso, a interpretação dada ao crescimento de trincas nestes materiais ainda é controversa.

Divergência de resultados também é observada no cálculo de valores de energia de ativação para a oxidação do Inconel 718 de diversos autores. Tal fato é função da dependência de variáveis como a pressão de oxigênio, temperatura, estágio de oxidação, tempo de exposição ao ambiente e condição microestrutural da liga. Um estudo do comportamento da Inconel 718 destacou a dependência da temperatura de ocorrência do OAIC com diferentes taxas de deformação, segundo uma equação do tipo Arrhenius [3]. O trabalho identificou uma energia de ativação do fenômeno próxima a energia de difusão do oxigênio no níquel indicando, assim, ser este o elemento controlador do fenômeno. Entretanto, outros trabalhos mostraram que o nióbio pode ter um papel fundamental no mecanismo, uma vez que foi sugerido que o carbeto de nióbio NbC decompõe-se, formando a seguir um óxido frágil ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), encontrado predominantemente nos contornos de grão [8–10]. Da mesma maneira, a fase  $\gamma''$  rica em nióbio também pode ser fonte de formação do óxido fragilizante [11]. Por outro lado, não há uma caracterização microscópica da formação desse óxido associada a propagação frágil da trinca disponível na literatura.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo estudar os mecanismos do OAIC na superliga 718, através da caracterização por microscopia, a partir de ensaios de tração a diferentes temperaturas e taxas de deformação para a condição solubilizada. Para

a temperatura onde se observa o maior nível de fragilização, o estudo também incluiu ensaios de tração interrompidos em diferentes graus de deformação. A faixa de temperatura compreendeu de 550 a 925°C e as taxas de deformação entre  $3,2 \times 10^{-5}$  e  $3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Adicionalmente, foram introduzidas duas condições de atmosfera, sob vácuo mecânico de  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar e, com maior oferta de oxigênio, sob vácuo de  $1,5 \times 10^{-1}$  mbar.

Dessa maneira, foram estimadas as temperaturas de início e fim da oxidação intergranular nas condições propostas, considerando a presença de trincas intergranulares. A energia de ativação para o início do processo foi calculada pelo modelo de Arrhenius a partir dessas temperaturas. Ainda, foi realizada análise e mapeamento de composição química e interpretação de fractografias transversais das amostras. As observações de perfis de composição foram feitas pelo microscópio eletrônico de varredura de alta resolução e microscópio eletrônico de transmissão.

Os resultados mostraram que as temperaturas de transição foram maiores quanto maior a taxa de deformação, mas que, independente desta variável, todas as condições retornam ao comportamento dúctil a 900°C. Para interpretação do fenômeno, foi escolhida a taxa de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , em que o intervalo do OAIC foi de 650°C a 900°C, com o mínimo de ductilidade manifestado a 850°C. Estas temperaturas foram definidas a partir do monitoramento de parâmetros de propriedades mecânicas dos ensaios de tração, como a elongação total e limite de escoamento, bem como a partir da observação da existência de trincas intergranulares. No intervalo do OAIC, foram identificadas queda acentuada na ductilidade e aumento considerável na resistência da liga. Com isso, a microscopia de varredura revelou que a fratura intergranular se inicia a partir de trincas secundárias, crescendo de fora pra dentro do corpo de prova. Além disso, nas regiões mais externas da seção longitudinal foi observada a precipitação intensa de  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ) e a presença de carbeto do tipo  $(\text{Ni,Ti})\text{C}$ , identificados por EDS. A dificuldade analítica para a observação em MET gerou poucos resultados e apenas confirmou a distribuição dos precipitados a 700 ( $\gamma'$  e  $\gamma''$ ) e a 900°C ( $\gamma''$  e  $\delta$ ).

Por sua vez, os ensaios interrompidos foram realizados a 50, 73 e 94,4% da deformação total na temperatura do mínimo de ductilidade, ou seja, a 850°C para a taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Apenas na última condição, na iminência da fratura, as

trincas secundárias intergranulares apareceram na superfície do corpo de prova. A ruptura a cerca de 94% da deformação total ocorreu 1 minuto antes do tempo total de 11 minutos do ensaio original. Além disso, nesta temperatura de ensaio, em que a ruptura ocorreu de maneira catalítica, os precipitados  $\gamma'$  e  $\gamma''$  não foram identificados no MET. Nesta temperatura e nas temperaturas sugeridas de transição de 650 e 900°C foram, ainda, conduzidos ensaios em menor vácuo, a fim de avaliar a relação da maior disponibilidade de oxigênio com a aceleração da fragilização, o que não foi verificado em nenhuma condição.

Dessa maneira, diferente da teoria mais difundida sobre o OAIC, os resultados não sugerem que a decomposição do NbC seja a principal fonte de nióbio que levará a formação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nos contornos, levando à fratura frágil com o carregamento. Além da necessidade de tempos longos para esta decomposição, diferente dos ensaios de tração, também não foi constatada presença abundante do carbeto nos contornos para disponibilizar nióbio elementar a ser oxidado. A 850°C ocorreu uma propagação rápida da trinca em apenas 11 minutos. Essa dissertação propõe que a segregação de nióbio a partir de uma temperatura crítica será a principal fonte de nióbio elementar para a formação eventual de óxido pela penetração de oxigênio nos contornos. Por outro lado, essa mesma segregação também precede a precipitação que ocorre dinamicamente nos contornos, por isso sua cinética irá influenciar diretamente no início do fenômeno de fragilização. Ela associada a um estado de tensões nessa região pode explicar a rápida nucleação e propagação de trincas. O resultado da energia de ativação confirma essa premissa, uma vez que o valor calculado para o início do fenômeno de 223kJ/mol corresponde aproximadamente à difusão do nióbio na matriz de níquel.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Superligas de Níquel**

A classe das superligas foi desenvolvida com o objetivo de operar em condições de serviço mais severas, sob elevada tensão e em ambientes extremos sujeitos a corrosão e temperatura elevada, por exemplo. Essa nomenclatura passou a ser usada logo após a Segunda Guerra Mundial e descreve um grupo de ligas desenvolvido para manter a estabilidade estrutural em aplicações de alta performance em altas temperaturas. Esse desenvolvimento foi inspirado pelo uso militar de motores a jato e uso na indústria de turbinas a gás [12].

Dentre as superligas, que podem ser a base de níquel, ferro ou cobalto, destacam-se as duas primeiras, pois apresentam boa ductilidade e conformabilidade como vantagens da estrutura CFC. No entanto, as superligas de níquel são as mais utilizadas nas partes quentes de motores e formam cerca de 50% do peso destes nas aeronaves mais modernas [13].

Este bom desempenho é devido a excelente resistência mecânica e à fluência em altas temperaturas, além boa estabilidade da superfície e eficientes resistências a corrosão e oxidação. As superligas de níquel podem ser endurecidas por solução sólida, pela presença de carbetos e por precipitação de fases intermetálicas, sendo as últimas as que mais contribuem para a elevada resistência mecânica tipicamente observada [3]. Assim, as aplicações expandiram-se rapidamente e atualmente compreendem as indústrias aeronáutica, aeroespacial, nuclear, entre outras.

Uma das grandes inovações metalúrgicas do século 20 foi o desenvolvimento de ligas níquel-cromo, chamadas Nicrome, por Albert Marsh em 1905. Contendo aproximadamente 20% de cromo, a liga foi a primeira combinação metálica a atuar como elemento aquecedor e demonstrou ótimas propriedades de resistência e oxidação. Na mesma época, os Estados Unidos começaram a desenvolver o interesse por turbinas a gás, enquanto na Europa elas já eram utilizadas na indústria de geração de energia

elétrica [12]. Com os anos, houve avanço nas teorias aerodinâmicas, o desenvolvimento de turbinas a jato e a descoberta dos aços inoxidáveis. Já na década de 20, foram adicionados titânio e alumínio na composição das superligas de níquel, gerando significativa melhora nas propriedades em fluência e competitividade com os aços inoxidáveis [3]. A partir de 1940, as superligas passaram por um notável histórico de evolução, resultado de novas composições e novos conhecimentos adquiridos, especialmente o desenvolvimento da tecnologia de fusão a vácuo. No final dos anos 50, Eiselstein desenvolveu a Inconel 718, que continha as adições de alumínio e titânio das ligas das décadas de 20 e 30, que formavam a fase  $\gamma'$ , além da adição de nióbio formando uma nova fase única,  $\gamma$  [12]. A Figura 2-1 mostra uma visão geral das “Eras” das superligas, que representam as tecnologias dominantes durante os anos, até a década de 80, que compreendem a concepção, o motor a jato, a fusão a vácuo, o ajuste de elementos de liga e o processamento.

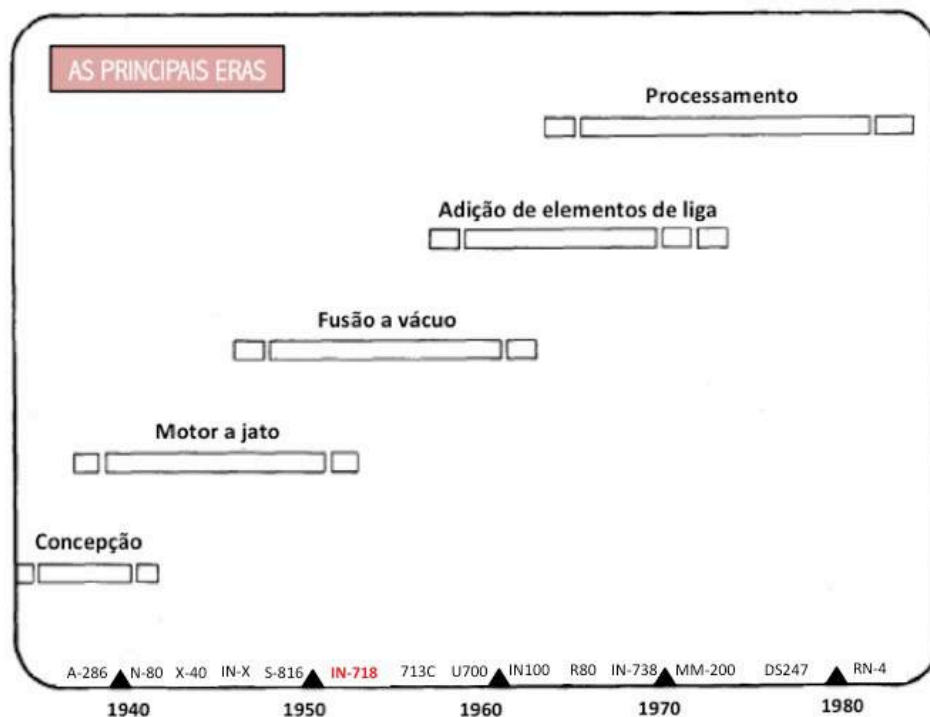


Figura 2-1 – Visão geral das tecnologias dominantes durante o desenvolvimento das superligas. Adaptado de [12].

## 2.2. Inconel 718

A Inconel 718 (IN-718) é uma superliga de níquel utilizada em componentes estruturais para aviação, foguetes e nas indústrias de óleo e gás, amplamente desde 1965. Composta majoritariamente de níquel, ferro e cromo, estas superligas contém quantidades significativas de nióbio e molibdênio, além das adições de titânio e alumínio. Elas foram introduzidas no mercado pela empresa *The International Nickel Company* (INCO), a fim de solucionar problemas de trincamento pós-soldagem, apresentando melhoria de propriedades em relação a outras ligas igualmente endurecidas por precipitação, a custo competitivo [14]. As ligas IN-718 combinam boas resistência a fluência e mecânica na faixa de temperatura em que são solicitadas e elevada razão resistência-peso. A Tabela 1 apresenta uma lista de propriedades físicas gerais da liga comercial envelhecida [15,16].

Tabela 1 - Propriedades da Inconel 718 solubilizada e envelhecida [15,16].

Propriedades da Inconel 718 solubilizada e envelhecida	
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	8,19
Temperatura de fusão (°C)	1260 a 1336
Coeficiente de Expansão Térmica (μm/m . K)	13,0 (a 25°C)
Calor específico (J/kg . K)	435
Condutividade térmica (W/m . K)	11,4
Módulo de Elasticidade (GPa)	200 (a 20°C)

Quanto à microestrutura, essas ligas de matriz austenítica  $\gamma$  são formadas por uma grande fração volumétrica de  $\gamma'$  e  $\gamma''$ , eventual presença da fase  $\delta$  e carbeto majoritariamente do tipo MC [17]. Os parágrafos a seguir descrevem as fases que compõem a IN-718 e sua respectiva função.

A matriz austenítica  $\gamma$  é uma fase contínua CFC, que contém uma variedade de fases secundárias. Uma delas é  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ), também CFC, uma fase finamente dispersa, ordenada e coerente com a matriz. Forma-se durante o resfriamento ou tratamento térmico entre 600 e 925°C. Seu tamanho varia com o tempo de exposição e temperatura, formando precipitados menores a temperaturas mais baixas. Essas partículas são normalmente esféricas e seu tamanho e fração volumétrica são críticos para a



contribuição na resistência da liga. Vale ressaltar que sua taxa de crescimento é lenta, em função da baixa energia de superfície entre o precipitado e a matriz, resultado de uma boa equivalência cristalográfica entre ambos [14,15,18,19]. Na Inconel 718, esta fase contribui com uma pequena resistência adicional ao material.

A principal fase endurecedora da Inconel 718 é  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ). Considerada metaestável, a fase TCC é resultado da expressiva presença de nióbio. Trata-se de precipitados ainda coerentes que se formam no plano  $\{100\}$  da matriz. Sua cinética de formação também é lenta e confere ótimas propriedades em altas temperaturas. Podem formar-se durante o resfriamento ou entre 600 e 980°C. Seu aspecto assemelha-se a discos ou plaquetas distribuídos na matriz e tem maior estabilidade que a fase  $\gamma'$  [14,15,18,19].

Essa fase pode ainda transformar-se para um estado mais termodinamicamente estável, chamado  $\delta$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ). Apesar da mesma estequiometria, possui estrutura cristalina ortorrômbica e tende a formar-se quando exposta a longos tempos de tratamento. Esta fase incoerente também pode ser precipitada diretamente na matriz, quando a liga solubilizada é tratada termicamente entre cerca de 650°C. A sua temperatura de solubilização é de, aproximadamente, 1010°C. Com morfologia globular ou de placas,  $\delta$  precipita nos grãos de maneira intragranular, sobre maclas ou decorando os contornos de grão. A presença dessa fase pode potencialmente comprometer a resistência e a tenacidade do material, uma vez que seu crescimento ocorre em detrimento de  $\gamma''$ . Como benefício, a fase pode atuar no controle do tamanho de grão [14,15,17–19].

Os carbeto MC ( $\text{TiC}$  e  $\text{NbC}$ ), os mais comuns para a Inconel 718, tem estrutura cristalina cúbica, aspecto globular e formam-se ao fim da solidificação por reação do tipo eutética. Como resultado, normalmente distribuem-se nas regiões de contornos. Em condições específicas, também pode ser observada a presença de outros carbeto, como os  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  e  $\text{M}_6\text{C}$ . Os primeiros ( $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo})_{23}\text{C}_6$ ) são CFC e formam-se também nos contornos na forma de filmes, plaquetas e células, por exemplo. São estáveis em baixas temperaturas e relacionados com a estequiometria anterior pela relação  $\text{MC} + \gamma \rightarrow \text{M}_{23}\text{C}_6 + \gamma'$ . Já os carbeto  $(\text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ni})_6\text{C}$  também tem estrutura CFC e distribuem-se de maneira aleatória [14,15,18,19].

As fases Laves ((Ni, Cr, Fe)<sub>2</sub>(Ni, Mo, Ti)) possuem estrutura hexagonal e podem se formar como produto da segregação do nióbio durante a solidificação, soldagem ou exposição longa a temperatura extrema. É uma fase topologicamente compacta (TCP) resultado de mau controle da etapa de fabricação ou processamento. Por fim, a fase  $\sigma$  (Ni,FeCr) tetragonal, também TCP, pode ser encontrada em microestruturas com alto grau de segregação [14,18].

### **2.3. Efeito dos elementos de liga**

Como todas as superligas a base de níquel, a IN-718 é uma liga complexa com uma grande diversidade de elementos de liga, como mencionado anteriormente. A liga solubilizada e envelhecida deve apresentar composição química nas faixas apresentadas pela Tabela 2 [15].

O papel de cada elemento é ditado pela diferença de raio atômico e limite de solubilidade do mesmo na matriz de níquel. Alguns formam solução sólida, com pequena diferença de raio atômico e alta solubilidade na matriz, enquanto outros precipitam fases ordenadas, se apresentam maior diferença de raio atômico e pouca solubilidade. Já elementos intersticiais como o carbono e boro tendem a formar carbetos e boretos ou segregar pelos contornos de grão [14]. Os carbetos são eficientes no refino da microestrutura durante o processamento, incluindo tratamentos térmicos, controlando o tamanho de grão. Se distribuídos de maneira intragranular, contribuem para o endurecimento da matriz e, se presentes nos contornos de grão, promovem resistência em altas temperaturas, uma vez que inibem o deslizamento dos mesmos [18]. Assim, de uma maneira geral, os propósitos das adições na superliga dividem-se em endurecimento por solução sólida, formação de  $\gamma'$  e  $\gamma''$ , formação de carbetos, reforço de contorno de grão e formação de camada de óxido [20].

Tabela 2 – Composição típica da Inconel 718 segundo a ASM [15].

Elementos	Composição (% em peso)
Ni	50-55
Cr	17-21
Al	0,2-0,8
Ti	0,65-1,15
Mo	2,8-3,3
Nb+Ta	4,75-5,5
Co	<1
Fe	Bal.
C	0,03-0,04
Mn, Si, Bo, Cu	Baixos teores

Entre os elementos endurecedores por solução sólida estão o molibdênio, ferro, cromo, alumínio, titânio e o cobalto, este último com poder limitado. O molibdênio pode ser considerado o principal dos endurecedores por solução sólida. É ainda formador de carbeto e pode se dissolver em  $\gamma'$ , aumentando sua fração volumétrica. O papel do ferro é relacionado principalmente a redução de custo da liga, pois tem como efeito negativo a piora das características anticorrosivas do material. O cromo, por sua vez, promove a resistência a oxidação pela camada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e é um formador de carbeto que pode, em contrapartida, favorecer a formação de fases frágeis como Laves e  $\sigma$ . Já o alumínio atua de forma semelhante, formando a camada de óxido protetora  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , além de ser formador de  $\gamma'$ . O titânio constitui igualmente a fase  $\gamma'$ , substitui o nióbio em  $\gamma''$  aumentando a proporção das fases, e também forma carbeto. Por fim, o cobalto aumenta a fração volumétrica dos precipitados principais,  $\gamma'$  e  $\gamma''$ , enquanto contribui na resistência a fluência [14,21].

Carbono, silício, boro, manganês e cobre já tem atuação discreta em função de seus baixos teores. O carbono pode gerar efeitos benéficos na forma de carbeto, além de atuar como desoxidante e aumentar a fluidez do metal líquido. O silício é um elemento residual que pode ser adicionado intencionalmente para promover o aumento da temperatura de resistência a oxidação. Já o boro está associado ao comportamento em fluência, enquanto o cobre e manganês tem um efeito discreto na resistência de  $\gamma'$ . O efeito do cobre, que tem miscibilidade total no níquel, também é associado a resistência a corrosão [1,21,22].

O diferencial da IN-718 em relação a outras ligas a base de níquel é seu elevado teor de nióbio. Este elemento refratário de alto ponto de fusão forma a principal fase endurecedora  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ), a qual é geralmente associada as boas propriedades mecânicas da liga. Sua lenta cinética de precipitação permite que a liga obtenha boas propriedades de conformabilidade. O nióbio ainda aumenta a quantidade da fase ordenada  $\gamma'$ , pois pode substituir parcialmente o alumínio nesta fase, além de favorecer a formação de MC. Este carbeto estável rico em nióbio é precipitado principalmente nos contornos de grão, o que pode ter influência significativa no modo de fratura da liga [23]. Uma grande concentração de precipitados nos contornos, resultado de tempo prolongado de envelhecimento ou elevada temperatura de tratamento, gera uma mistura de fratura transgranular e intergranular, até que seja predominantemente intergranular, com a formação de uma camada quase contínua de carbetos [23]. A influência do carbeto de nióbio no modo de fratura será analisada neste trabalho em capítulos posteriores.

A segregação do nióbio no níquel foi avaliada na literatura [24]. O estudo da segregação nos contornos mostrou que nestas interfaces há maior segregação em relação ao interior dos grãos. Os autores afirmam que a segregação tem papel significativo nas propriedades mecânicas do material, o que também será tratado neste estudo.

## **2.4. Tratamentos térmicos**

Existem diversos diagramas tempo-temperatura-transformação (TTT) sugeridos para as superligas 718 nos quais podem ser estimadas as temperaturas de tratamento térmico, tempo e taxa de resfriamento. Um exemplo clássico, de ORADEI-BASILE e RADAVIDICH, é apresentado pela Figura 2-2 [25]. Diagramas mais recentes podem diferir ligeiramente deste modelo.

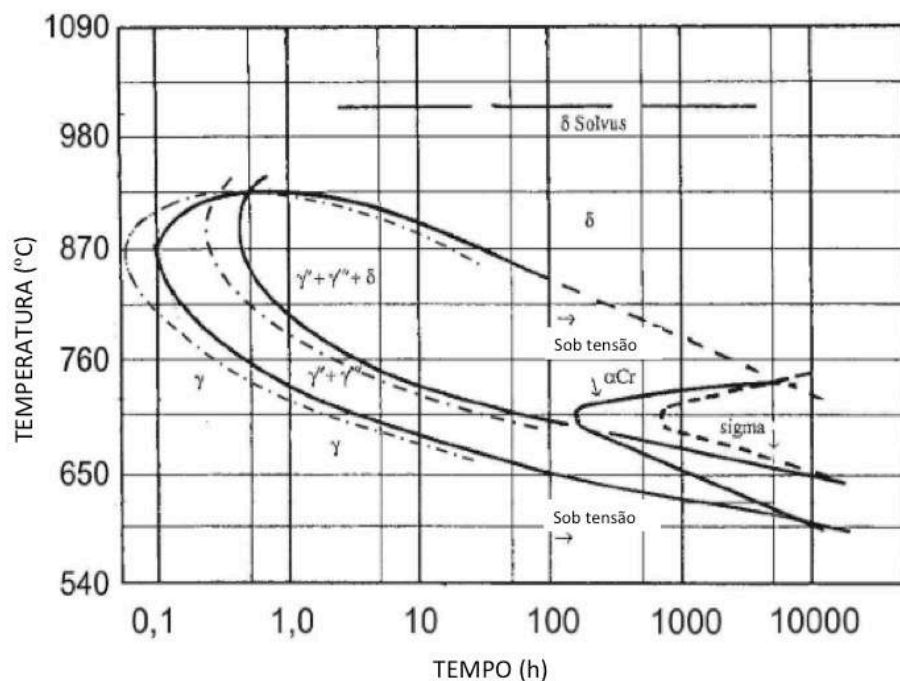


Figura 2-2 - Diagrama TTT clássico para a Inconel 718 [25].

Para essa liga, os tratamentos comumente aplicados são a solubilização e envelhecimento, com uma ou mais etapas de precipitação. Ao fim, o controle do tamanho e distribuição dos precipitados adequará as propriedades definidas para as aplicações específicas de cada tipo de indústria, como a nuclear, de petróleo ou aeronáutica. Na obtenção do material, após a fusão, a microestrutura de solidificação apresenta matriz  $\gamma$ , os precipitados  $\gamma'$  e  $\gamma''$ , carbeto tipo MC e fases Laves [26].

A solubilização é a etapa que consiste em homogeneizar a microestrutura, eliminando quaisquer segundas fases, com o objetivo de preparar o material para o envelhecimento, embora a dissolução de algumas fases possa não ocorrer. Na literatura, é possível encontrar temperaturas de solubilização entre 955 e 1200°C. A escolha desta temperatura é especialmente relevante na produção de  $\delta$ , solubilizado entre 970 e 1050°C. Após essa etapa, a liga pode ser resfriada ao ar, em água ou em óleo, por exemplo.

O envelhecimento na Inconel 718 é normalmente realizado em duas etapas para gerar a precipitação das fases endurecedoras  $\gamma'$  e  $\gamma''$ , responsáveis pela resistência mecânica da liga, e controlar a morfologia dos carbeto no contorno de grão. As fases  $\gamma'$  e

$\gamma''$  precipitam rapidamente entre 700 e 900°C [3]. Mantendo esta temperatura inferior a 800°C, além do controle do tamanho de grão, impede-se a formação de  $\delta$ . Tempos prolongados também devem ser evitados pois podem formar as fases TCP.

A Figura 2-3 apresenta micrografias de MEV obtidas para uma solubilização a 1050°C por 1 hora, repetida no presente trabalho, e envelhecimento de 800°C por 8 horas [3]. O primeiro tratamento produziu grãos aproximadamente equiaxiais com grande quantidade de maclas, além de precipitação dispersa de carbeto intra e intergranulares. O envelhecimento na temperatura indicada resulta na precipitação  $\gamma'$  e  $\gamma''$  no interior dos grãos, não distinguíveis em baixo aumento. A imagem apresentada na Figura 2-3 indica apenas intensa precipitação nos contornos, possivelmente de  $\delta$ , além dos carbeto já presentes [3].

Os tratamentos térmicos completos mais usuais para a maioria das aplicações da superliga buscam minimamente a melhor combinação entre resistência e ductilidade. A primeira sequência segue a solubilização entre 925 e 1010°C, com envelhecimento a 720°C por 8h, resfriamento ao forno até 620°C (onde permanece por 18h) e resfriamento ao ar. Outra rota envolve a solubilização entre 1035 e 1065°C, seguida de envelhecimento a 760°C por 10h, resfriamento ao forno até 650°C (onde permanece por 20h) e resfriamento ao ar [27]. As indústrias nuclear, aeronáutica e de petróleo fazem uso de tratamentos semelhantes, porém específicos. A última segue a norma API6A 718.

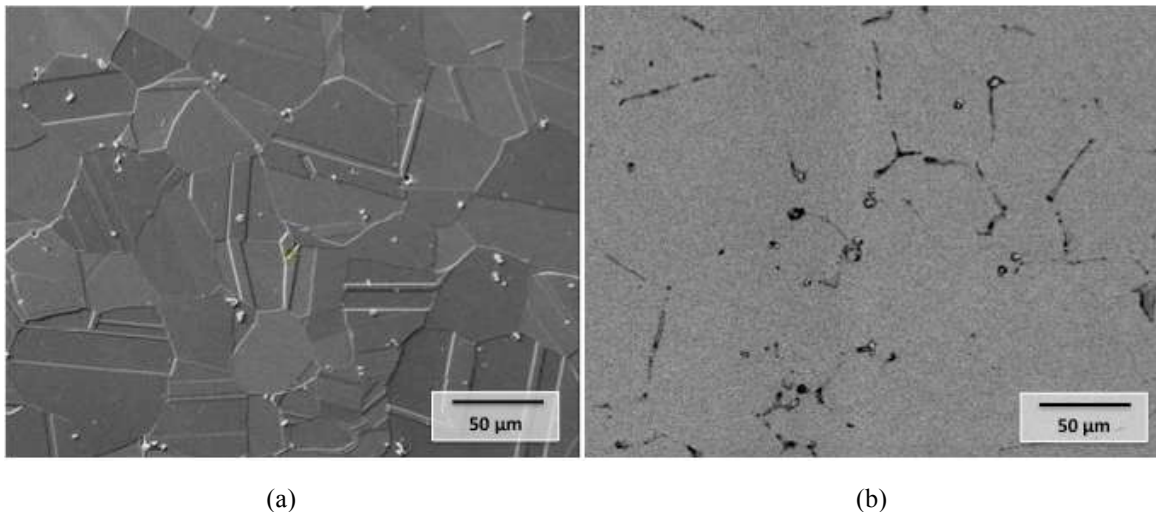


Figura 2-3 - Micrografias de MEV da Inconel 718 (a) solubilizada a 1050°C por 1h (imagem no modo de elétrons secundários) e (b) envelhecida a 800°C por 8h (imagem no modo retroespalhado)[3].

## 2.5. Microestrutura da liga Inconel 718

Durante os tratamentos térmicos da liga, há a precipitação tanto das fases metaestáveis  $\gamma'$  e  $\gamma''$ , quanto de carbeto primários e secundários. O carbeto predominante observado na Inconel 718 é do tipo MC, especialmente rico em nióbio [23]. O diagrama TTT apresentado anteriormente pode e deve ser utilizado na compreensão das microestruturas encontradas diante dos tratamentos aplicados. A fim de avaliar a dependência da microestrutura com a temperatura de processamento e a aplicação de tensão, esta seção apresenta o conhecimento da literatura a respeito das microestruturas comumente encontradas.

A microestrutura da IN-718 solubilizada em temperatura suficientemente alta para promover a dissolução das fases irá apresentar uma matriz CFC  $\gamma$  e carbeto MC, em sua maioria de nióbio e também de titânio, com microestrutura típica já apresentada na seção anterior. Muitos estudos indicam que as fases coerentes  $\gamma'$  e  $\gamma''$  precipitam entre 600°C e 900°C, embora exista certa discrepância quanto a cinética de precipitação das mesmas [28]. Além disso, naturalmente, quanto menor o tempo de envelhecimento, maior a temperatura necessária para observar uma significativa fração volumétrica de  $\gamma'$  e  $\gamma''$ . Já em tratamentos entre 900°C e 1000°C ocorre uma significativa precipitação da fase  $\delta$  [29]. Sua nucleação normalmente acontece nos contornos de grão e cresce como placas finas em direção ao interior dos mesmos, sempre precedida pela precipitação de  $\gamma''$  [30].

A precipitação a partir da liga solubilizada a 1010°C por 1h foi avaliada em tratamentos isotérmicos entre 600 e 1000°C durante os tempos de 5, 30, 60 e 180 minutos, seguidos de resfriamento rápido [28]. O experimento tinha como um dos objetivos validar a curva TTT previamente reportada [31], apresentada pela Figura 2-4. A presença dos precipitados foi verificada através de medidas de dureza. Como resultado, nenhum sinal de precipitação foi encontrado a 600°C para nenhuma das variáveis de tempo. Embora não tenham diferenciado os tipos de precipitado, os autores afirmam que a partir de 700°C foi observada precipitação e que esta ocorreu mais lentamente quanto menor temperatura, o que corrobora a curva analisada. Assim, a 800°C a precipitação foi observada quase que imediatamente, permanecendo constante depois de 60 minutos,

enquanto a 900°C o início se deu entre 5 e 30 minutos. Por fim, a 1000°C nenhuma precipitação foi observada antes de 180 minutos. Todas as observações estariam, portanto, de acordo com a curva típica de referência segundo a metodologia adotada.

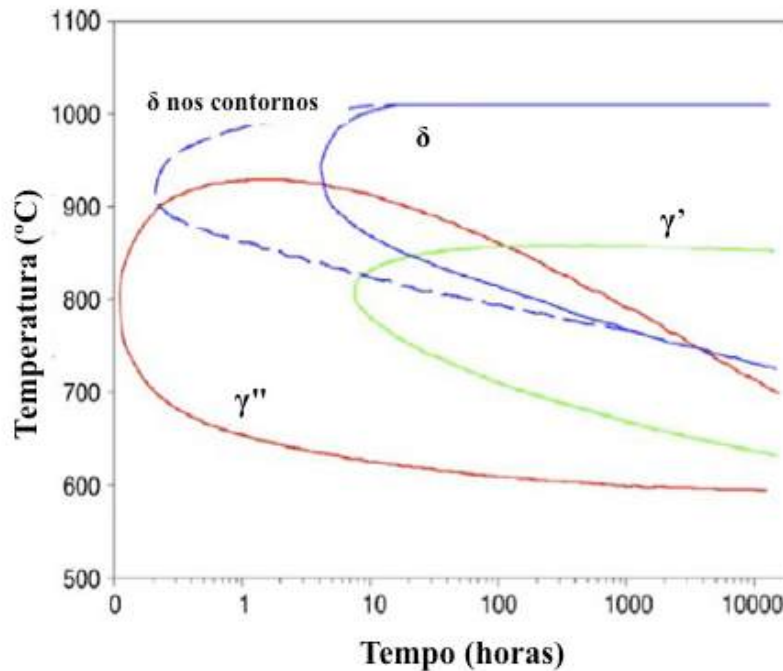


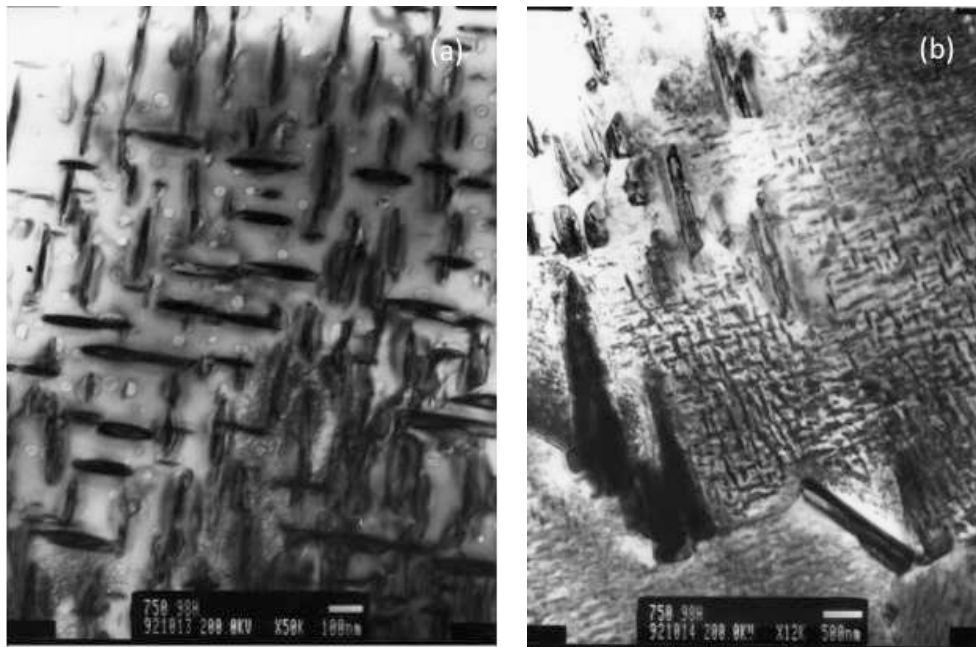
Figura 2-4 - Diagrama TTT da precipitação na Inconel 718. Adaptado de [28].

Já outro estudo realizou a caracterização dos precipitados da Inconel 718 envelhecida a 680 e 750°C, após solubilização a 990°C, por microscopia de transmissão [29]. O tratamento a 680°C por 4h apresentou precipitação fina e uniformemente distribuída, com predominância de  $\gamma'$  esférico, enquanto  $\gamma''$  apresentou formato de disco. Os autores afirmam que a visualização das fases aumentou consideravelmente quanto maior o tempo de envelhecimento (~50h), uma vez que a precipitação fina não era facilmente distinguível pela imagem de campo escuro. Com 100h de envelhecimento, algumas partículas  $\delta$  lamelares formaram-se nos contornos, criando uma zona livre de  $\gamma''$  nos espaços interlamelares e empobrecida em Nb adjacente aos mesmos.

No envelhecimento a 750°C, a precipitação de  $\gamma''$  foi mais abundante em relação a  $\gamma'$  depois de 4h e  $\delta$  nos contornos cresceu em direção ao interior dos grãos. No tempo de



50h, tanto  $\gamma''$  quanto  $\delta$  tornaram-se grosseiros e mudaram sua morfologia. Em 100h, constatou-se a redução da fração volumétrica de  $\gamma''$ , que é progressivamente dissolvido para formar  $\delta$ . A Figura 2-5 exemplifica esse comportamento, tal que em (a), nota-se  $\gamma''$  no formato de placas e  $\gamma'$  esférico. Já em (b),  $\delta$  é identificado na morfologia de plaquetas na região de contorno, além da presença de  $\gamma''$ .



**Figura 2-5 – Micrografias de MET, em campo claro, da precipitação característica da IN-718 envelhecida a 750°C por 100h, em que se observam em (a)  $\gamma'$  esférico e  $\gamma''$  como placas, e em (b) plaquetas de  $\delta$  no contorno de grão e  $\gamma''$  no interior do mesmo. Adaptado de [29].**

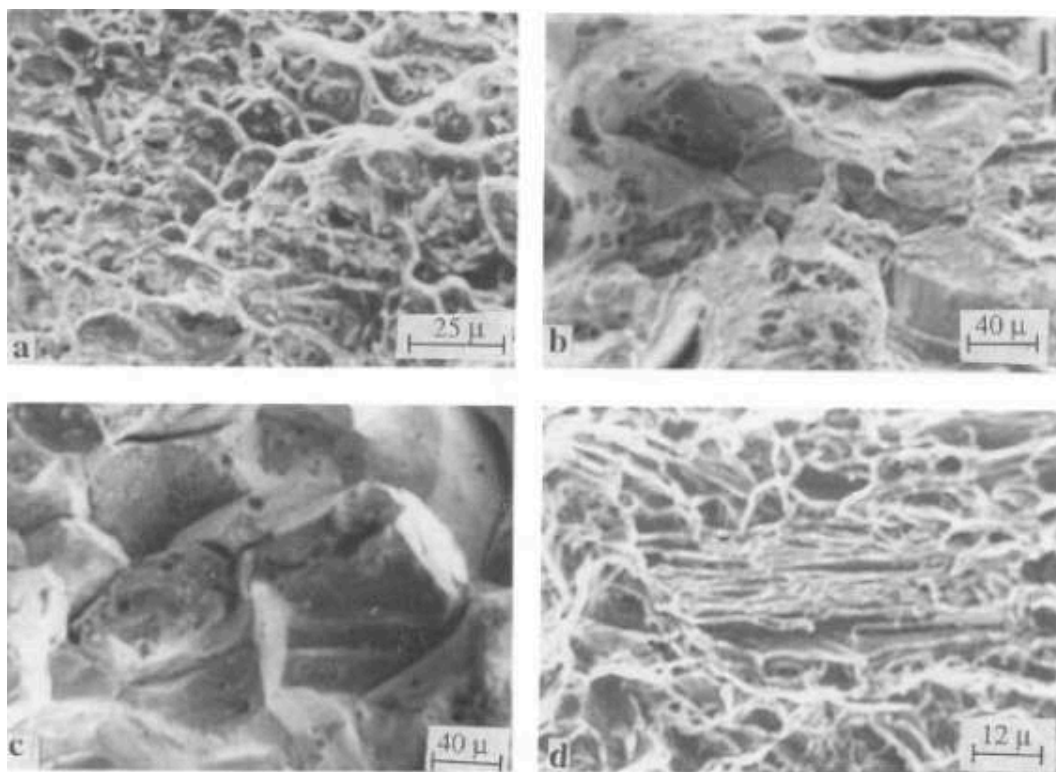
A precipitação e distribuição dos intermetálicos e de carbeto primários e secundários na Inconel 718 também foram avaliadas [23]. Diferentes combinações de tempo e temperatura de envelhecimento foram aplicadas em amostras solubilizadas entre 1000 e 1200°C. O material solubilizado apresentou carbeto coalescidos de formato irregular distribuídos de maneira aleatória pela microestrutura. Concluiu-se, através de padrões de difração, que tratavam-se de NbC com titânio incorporado.

Os tratamentos de envelhecimento foram realizados entre 600 e 900°C e em nenhum dos casos foi detectada mudança significativa nos carbeto primários. Já a precipitação de carbeto secundários se deu lentamente e preferencialmente nos contornos de grãos com o envelhecimento, a partir de 600°C e 168h. Nesta temperatura,

$\gamma'$  e  $\gamma''$  já encontravam-se distribuídos uniformemente no interior dos grãos. A 700°C, carbeto secundários foram identificados a partir de 90h em uma fração dos contornos, que aumentou com o tempo. Ainda, foi constatado o aparecimento de  $M_{23}C_6$  com 336h de tratamento. O trabalho também mostra que, a partir de 800°C, a fase  $\delta$  em equilíbrio e os carbeto ricos em nióbio podem ser encontrados nos contornos de grão até que, a 900°C,  $\delta$  passa a predominar sobre os mesmos. Esta fase cresce em detrimento de  $\gamma''$ , uma vez que ambos precipitados tem a mesma composição.

Essas amostras foram ainda ensaiadas em tração a temperatura ambiente. Tanto o aumento do tempo de envelhecimento quanto da temperatura de ensaio levaram ao aumento de precipitação nos contornos, o que, segundo os autores, seria a razão da mudança no modo de fratura, uma vez que a camada quase contínua precipitada geraria um caminho preferencial à propagação da trinca. A Figura 2-6 mostra fratura transgranular para amostras a 650 e 900°C, modo de fratura misto em 700°C e fratura completamente intergranular em 750°C. Para todas as condições, os tempos de envelhecimento foram superiores a 24h.

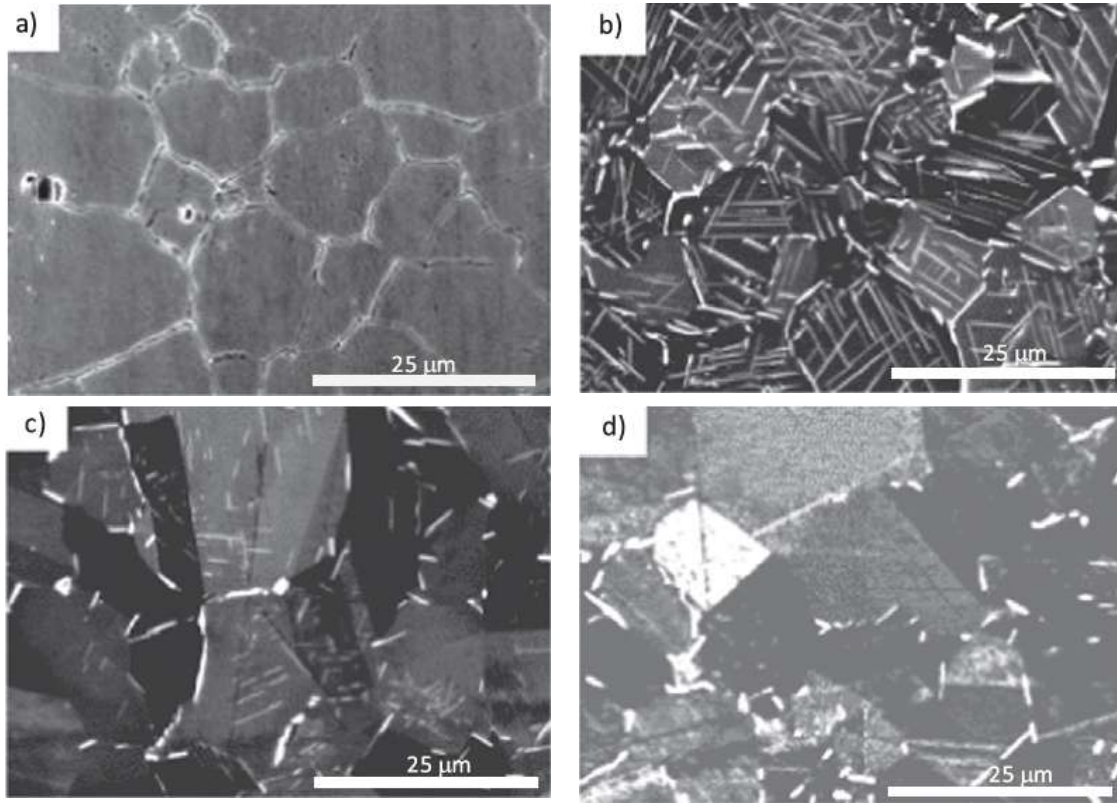
Particularmente, a precipitação de  $\delta$  foi investigada em um estudo recente [17]. Foram realizados diferentes tratamentos térmicos entre 875 e 975°C, com tempos de 0,5 a 24h, a fim de produzir diferentes frações volumétricas de  $\delta$  de até 15,5%. Na temperatura mínima de teste, poucos precipitados foram observados, enquanto a 900°C houve o máximo de fração volumétrica. Após esta temperatura, a quantidade de fase  $\delta$  reduziu. A precipitação iniciou de maneira intergranular e, com o tempo, precipitados intragranulares em forma de *clusters* de placas paralelas foram observados, mais escuros e menores que os anteriores. Enquanto os primeiros cresceram rapidamente e não variaram muito com o tempo de tratamento, a fração intragranular continuou a crescer com o tempo. As imagens obtidas por MEV são apresentadas na Figura 2-7 para as condições 875°C/0,5h, 900°C/24h, 950°C/6h e 975°C/2h, respectivamente.



**Figura 2-6 – Micrografias de MEV dos modos de fratura da Inconel 718. Em (a) fratura dúctil da amostra envelhecida a 650°C/24h, (b) fratura parcialmente intergranular da amostra envelhecida a 700°C/168h, (c) fratura 100% intergranular da amostra envelhecida a 750°C/100h e (d) fratura dúctil da amostra envelhecida a 900°C/114h [23].**

Outros trabalhos iniciaram suas investigações baseados na teoria de que, para curtos tempos de envelhecimento, a precipitação dos intermetálicos ocorreria entre 700 e 900°C e, para longos tempos, entre 550 e 600°C [28,29]. Como apresentado, na mais baixa temperatura considerada, 600°C, a precipitação de  $\gamma'$  e  $\gamma''$  só foi de fato identificada em tempos mais longos (168h). Da mesma forma, o envelhecimento a temperatura próxima ou igual a 700°C em curtos tempos marcou o início da precipitação das fases. A respeito do surgimento de  $\delta$  no material, sua presença foi observada já em 680°C para 100h e em 750°C para 50h, com aumento de sua fração volumétrica com o tempo [29]. Em contrapartida, tempos curtos de tratamento indicam sua presença apenas a partir de 800°C [23,28]. Para ambos a distribuição inicial é intergranular, com posterior coalescimento da fase nos contornos, seguida da precipitação intragranular. O máximo da precipitação ocorre a 900°C e decresce próximo de 975°C [17,23]. A revisão mostra,

portanto, a dependência do tempo de envelhecimento na cinética de precipitação das fases para determinada temperatura.



**Figura 2-7 – Imagens de MEV da Inconel 718 tratada termicamente pelas temperaturas e tempo de (a) 875°C/0,5h, (b)900°C/24h, (c)950°C/6h e (d)975°C/2h mostrando a variação da precipitação da fase  $\delta$ . O máximo da precipitação, que começou de maneira intergranular e avançou para o interior dos grãos, ocorreu em temperatura intermediária [17].**

## 2.6. Propriedades Mecânicas

Embora as propriedades mecânicas da IN-718 sejam conhecidas, suas especificações dependem marcadamente de sua condição de tratamento térmico. Estas ligas endurecidas por precipitação podem ser manipuladas, de acordo com a seção 2.4, para combinar propriedades como resistência mecânica, ductilidade, bom comportamento em fadiga, fluência e tenacidade, dependendo de sua aplicação. A Tabela 3 apresenta alguns resultados de propriedades da superliga a temperatura ambiente, após diferentes tratamentos térmicos [32]. Já na Figura 2-8, pode-se observar a evolução das principais propriedades mecânicas com a temperatura até 1000°C, de uma liga solubilizada e envelhecida [14].

Nota-se que, entre aproximadamente 600°C e 800°C, as propriedades tendem a degradar, com a queda da resistência, limite de escoamento e da ductilidade. Especialmente nesta faixa de temperatura é identificada a influência dos fenômenos termicamente ativados investigados no presente trabalho, que estão descritos nas seções 2.7 e 2.8.

**Tabela 3 - Propriedades em tração a temperatura ambiente após diferentes tratamentos térmicos, adaptado de [32].**

<b>Condição de tratamento (*)</b>	<b>Tensão de escoamento 0,2% (MPa)</b>	<b>Resistência a tração (MPa)</b>	<b>Elongação %</b>
Diretamente envelhecida	1130	1525	34
940°C, 1h, resfriada ao ar	1240	1460	34
955°C, 1h, resfriada ao ar	1180	1420	38
970°C, 1h, resfriada ao ar	1145	1405	41
980°C, 1h, resfriada ao ar	1172	1405	43
1010°C, 1h, resfriada ao ar	1185	1390	46
1040°C, 1h, resfriada ao ar	1165	1365	48
<b>(*) Todas envelhecidas a 720°C por 8h, resfriadas a 55°C/min até 620°C, mantidas por 8h e resfriadas ao ar.</b>			

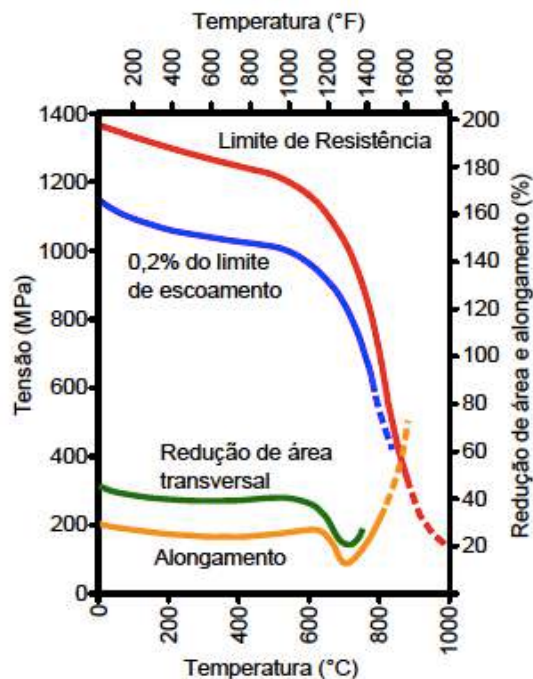


Figura 2-8 - Propriedades mecânicas da Inconel 718 solubilizada e envelhecida com a temperatura. ThyssenKrup VDM, 2003 apud ARAUJO [14].

## 2.7. Fragilização na Inconel 718

Como comentado anteriormente, as condições nas quais a Inconel 718 é aplicada requerem principalmente boa resistência mecânica e resistência à oxidação a temperaturas elevadas. Sabe-se que espécies atômicas podem se difundir preferencialmente pelos contornos de grão do níquel por longas distâncias e levar a degradação das propriedades em tração e fluência [33].

Dentre as espécies deletérias para as superligas, pode-se destacar o oxigênio. Por isso, estudos das décadas de 70 e 80 abordaram amplamente a penetração de oxigênio nas mesmas, que aumenta com o tempo e a temperatura, tornando-as suscetíveis a fragilização. No entanto, a degradação das propriedades observadas era máxima em temperaturas intermediárias [33]. Como consequência, as superligas de níquel tem sido estudadas extensivamente com objetivo de analisar os fenômenos que afetam sua microestrutura e propriedades. Com uma composição química complexa que pode chegar

a 15 elementos diferentes, a interação dessas ligas com o ambiente pode ser de difícil interpretação.

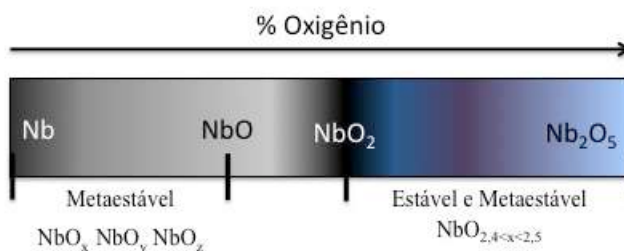
Os estudos recentes normalmente seguem uma das linhas de investigação: sob carregamento cíclico (fadiga), carregamento constante (fluência) ou carregamento monotônico [33]. Nesse contexto, o OAIC foi observado como responsável pela fratura frágil intergranular dessas ligas, caracterizando a chamada “fragilização pelo ambiente”. A Inconel 718, dentro de uma faixa de temperaturas, passa por uma mudança no modo de fratura, resultado principalmente da combinação entre temperatura, tempo e da interação entre oxigênio e nióbio nos contornos de grão. O mecanismo leva, por fim, à fragilização dos contornos do material e subsequente fratura intergranular.

Diferente do que é comumente afirmado, o conceito generalista de difusão de oxigênio nos contornos, que resulta na decoesão dos grãos, pode ser viável ou não, pois depende da natureza dos óxidos formados no material [34]. Esta determina a taxa e quantidade de oxigênio que torna-se disponível para penetrar no metal e provocar a fragilização [34]. Ainda, a ocorrência do OAIC é normalmente descrita acima de 650°C, temperatura na qual a difusão do elemento por distâncias consideráveis não seria crível. Por outro lado, em muitos trabalhos é possível verificar a influência do fenômeno entre as temperaturas de 500 a 800°C, como será apresentado adiante. A temperatura de trabalho de um disco de turbina feito da superliga é entre 426 e 760°C, por exemplo [35].

Cerca de 30 atrás, a oxidação acima de 600°C em superligas foi estudada [36]. Foi relatado que o motivo para que as mesmas possuam boas propriedades contra a oxidação é a presença, em sua composição, de ao menos um elemento que se oxide e produza um óxido protetor. Para que isso aconteça, a camada de óxido deve ser contínua sobre a superfície, além de possuir nela baixa taxa de difusão das espécies reativas [36]. O conceito, chamado oxidação seletiva, é observado nas superligas de níquel através do alumínio e/ou cromo, que são responsáveis pela formação dos óxidos estáveis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , respectivamente. As fases que não contém estes elementos são preferencialmente oxidadas, como os carbeto.

Ainda, cada liga comercial forma a camada de alumínio ou de cromo de maneira preferencial. As que formam a primeira principalmente possuem melhor resistência a oxidação por representar comparativamente maior resistência à difusão das espécies reativas [36]. No entanto, a eficácia da oxidação seletiva não é só dependente da composição da liga, mas de fatores como temperatura e a composição de gases presentes no ambiente, como será abordado adiante.

A respeito da premissa de que a oxidação tem papel dominante do oxigênio, pode-se destacar que o oxigênio não age como fragilizante em sua forma elementar [33]. Na Inconel 718 especificamente, o nióbio presente em quantidade considerável na liga é caracterizado por sua afinidade ao oxigênio, que tem solubilidade crescente com a temperatura [37]. Por isso, muitos estudos atribuem a este elemento de liga o papel crucial no mecanismo de oxidação em altas temperaturas. A Figura 2-9 exemplifica os diferentes estados de oxidação do nióbio com o percentual atômico de oxigênio, sendo o pentóxido o estado mais termodinamicamente estável do sistema nióbio-oxigênio [37].

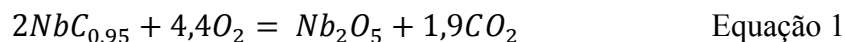


**Figura 2-9 - Ilustração esquemática das formas oxidação do Nb com a disponibilidade de oxigênio do ambiente. Adaptado de [37].**

Nesse contexto, o papel decisivo do carbeto de nióbio (NbC), presente na microestrutura da liga, foi identificado na oxidação intergranular de ligas operantes em altas temperaturas [8]. O trabalho pioneiro a respeito do assunto teve como objetivo complementar as investigações que abordavam a oxidação do nióbio metálico, uma vez que o NbC, por sua elevada temperatura de fusão de cerca de 3500°C, faz-se presente em todas as faixas de temperatura de aplicação do material [8]. Para tanto, foi utilizado pó comercial de NbC, com raio C/Nb de 0,95 e grãos esféricos de tamanho médio de 3,4 µm.



O estudo da cinética de oxidação do NbC foi realizado em pressões parciais de oxigênio ( $P_{O_2}$ ) de 4, 8 e 16 kPa, entre 420 e 600°C, com objetivo de esclarecer os mecanismos presentes no processo. Assim, o grau de oxidação  $\alpha$ , assumindo a conversão completa de NbC<sub>0,95</sub> para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Equação 1), foi calculado como a razão entre o incremento da massa do NbC e seu valor teórico.



O comportamento para as três  $P_{O_2}$  foi similar e aparentemente três estágios de oxidação foram identificados. Foi constatado que, em um estágio I, o grau de oxidação era inferior a 20% e apresentava comportamento linear e proporcional ao tempo. Nesse estágio, a dissolução de oxigênio na rede cristalina do NbC seria o fator dominante, formando uma camada de sub-óxidos, presumidamente NbO<sub>6</sub> ou NbO<sub>5</sub>.

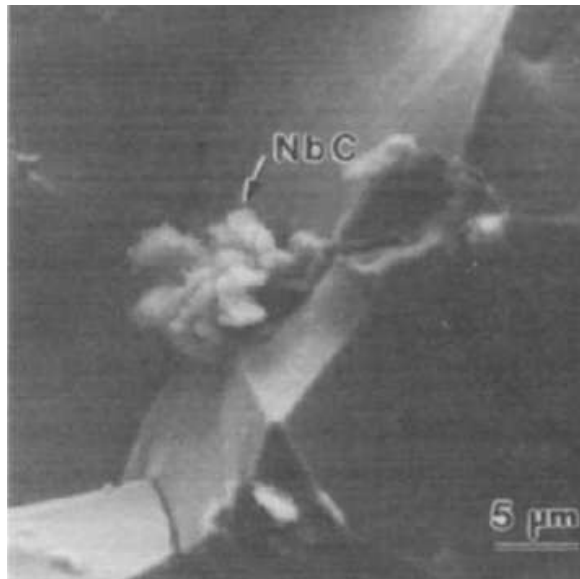
Com a evolução do grau de oxidação  $\alpha$  para cerca de 30%, o processo passaria a ser controlado pela difusão de oxigênio pela camada compacta contendo NbO, que é um óxido intermediário que também precede a completa oxidação do NbC em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, como indica a Figura 2-9. A formação deste último óxido foi constatada primeiramente na amostra com grau de oxidação de 27% a 490°C. Após o chamado estágio II, a oxidação era acelerada e controlada pelos contornos de grão. Nesse estágio III, foi presumido que as trincas cresciam continuamente pela camada de NbO, promovendo caminhos para o transporte do gás em toda a faixa de temperaturas, até fraturar completamente.

Para todos os estágios, os autores realizaram cálculos de energia de ativação pela equação de Arrhenius. Encontraram para o estágio I os valores de 171±15 kJ/mol para  $P_{O_2}$  de 4kPa e 140±15 kJ/mol nas  $P_{O_2}$  maiores. Já para os estágios II e III, 160±15 kJ/mol nas três pressões. Como a energia calculada para os dois últimos estágios foi comparável, o crescimento de núcleos do óxido Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi sugerido como o processo determinante. Vale ressaltar que atualmente considera-se a oxidação intergranular da superliga 718 a partir de 650°C. No entanto, os autores já observaram oxidação acelerada a partir de 490°C e a separação entre grãos no início do último estágio de oxidação.

Em 1994, foi proposto o estudo do crescimento de trincas na Inconel 718 por fluência, ou seja, ligas submetidas a tensão constante e elevada temperatura por um

período de tempo, e a relação desse crescimento com o tipo de ambiente, ao ar e em ambiente inerte [38]. Na tentativa de identificar os fatores determinantes do processo, sugeriram a decomposição dos carbeto de nióbio na presença de oxigênio, a partir de experimentos da liga comercial nas temperaturas de 600 e 700°C.

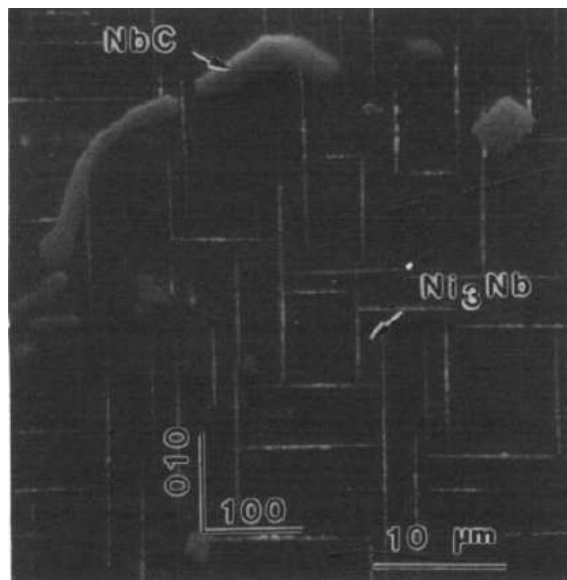
A morfologia das superfícies de fratura das amostras ensaiadas a 700°C ao ar mostrou separação dos contornos de grão e facetas, com a presença intensa de carbeto de nióbio, como ilustra a imagem de MEV da Figura 2-10. A separação intergranular, segundo os autores, sugeria algum mecanismo de fragilização não identificado pelos mesmos, mas que envolveria a formação de um óxido frágil nos contornos. No trabalho foi ressaltado o enriquecimento de nióbio pelos contornos de grão, tanto pela segregação do elemento quanto pelo aquecimento na presença de O<sub>2</sub>, que promoveria a decomposição do carbeto de nióbio pelo oxigênio durante o envelhecimento, etapa presente na produção das ligas comerciais.



**Figura 2-10 - Imagem de MEV da Inconel 718 submetida a ensaio de fluência ao ar, evidenciando a fratura intergranular e a presença de NbC no contorno. Adaptado de [38].**

No mesmo ano, uma publicação viria motivar novas pesquisas. O crescimento de trincas na liga Inconel 718 foi realizado pela observação da dinâmica das reações de sua superfície com o oxigênio em função da temperatura, a princípio através de um

monocristal [39]. Este foi produzido a partir do corte de um policristal. A análise por MEV do material duplamente solubilizado, a 1100°C e 1160°C, e envelhecido, a 725 e 925°C, mostrou precipitados planares  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  e carbeto de nióbio de formato irregular, como apresentado na Figura 2-11. Outra análise mostrou que esses carbeto continham cerca de 10% em peso de titânio. A amostra foi, em seguida, mantida a 700°C por 1 hora e submetida a análise de superfície por Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS) de ultra alto vácuo, antes e depois deste tratamento. O espectro de XPS apresentado pela Figura 2-12 mostrou significativo crescimento no sinal de Nb na superfície do monocristal, tratando-se de um enriquecimento de 2,1 at% para 23,4 at% do elemento. Vale ressaltar que embora a análise por XPS da superfície limpa tenha indicado 2,1 at% como porcentagem de partida, a porcentagem atômica de Nb no monocristal analisado era de 3,1 at%.



**Figura 2-11 – Imagem de MEV de um monocristal da Inconel 718 envelhecida, mostrando  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  ao longo dos planos  $\{100\}$  e a precipitação de NbC de formato irregular [39].**

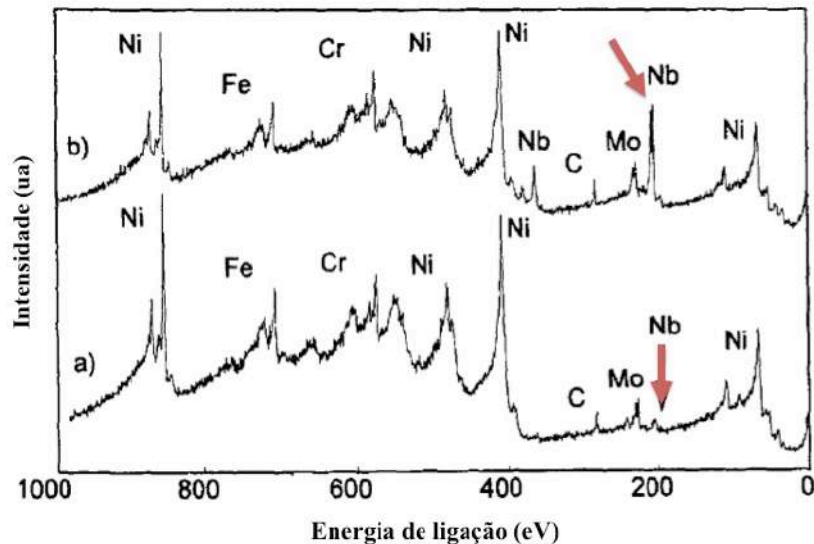


Figura 2-12 – Análise por XPS da Inconel 718 (a) antes e (b) após tratamento a 700°C por 1 hora. Em destaque o sinal de Nb aumentando de (a) para (b). Adaptado de [39].

A mudança da composição na superfície em função da temperatura também foi observada. Os autores especulam que o aumento substancial de nióbio apontado na Figura 2-13 seria em parte pela decomposição do NbC e ressaltam a necessidade de estudos futuros. Os dados dos picos de Nb, associados a valores de energia de ligação, indicaram mudança em seu estado químico conforme a segregação ocorria. À medida que aumentava a temperatura e, por conseguinte, essa segregação, a correlação sugerida para os picos de Nb de energias ligeiramente diferentes foi na forma de carbeto, de óxido NbO (resultante da reação com o oxigênio na superfície) e, por fim, do intermetálico  $Ni_3Nb$ .

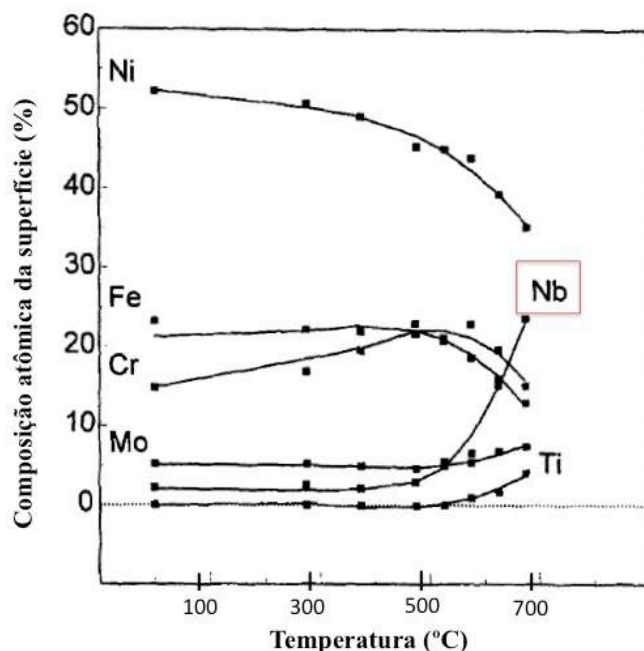
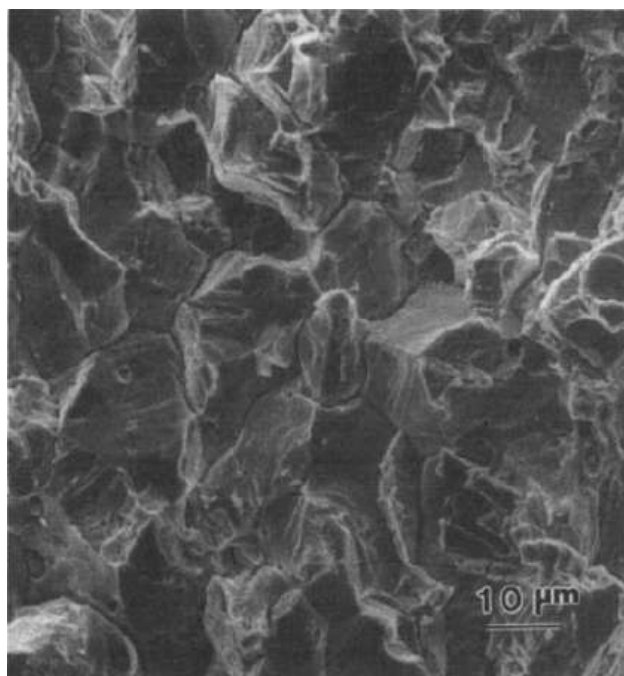


Figura 2-13 – Análise da composição química de superfície da Inconel 718 em função da temperatura, indicando enriquecimento de Nb com o aumento da temperatura. Adaptado de [39].

Apesar do interesse inicial, o enriquecimento de nióbio na superfície levou o estudo a ser estendido a experimentos com policristais [39]. Assim, uma chapa fina da liga comercial policristalina foi tratada termicamente, fraturada *in situ* (dentro do equipamento de XPS) e caracterizada por MEV e XPS. Nessas análises foi identificada a predominância da fratura intergranular e concentração de Nb na região dos contornos. A Figura 2-14 mostra o resultado de MEV para a amostra policristalina.

O estudo confirmou, por fim, a segregação preferencial do nióbio nos contornos de grão da amostra comercial policristalina. Os autores destacaram que seria provável que o elemento tivesse papel importante no crescimento de trincas influenciadas pelo ambiente em altas temperaturas, uma vez que o nióbio presente nos contornos seria sujeito a oxidação, por sua afinidade química com o oxigênio.



**Figura 2-14 - Imagem de MEV da Inconel 718 comercial envelhecida, mostrando separação intergranular como resultado da fratura *in situ*, no equipamento de XPS, após tratamento isotérmico a 700°C por 1 hora [39].**

Da mesma maneira, entre 1994 e 1997, outros trabalhos também apontaram o nióbio como elemento determinante no crescimento de trincas por penetração intergranular de oxigênio [7,9,35]. Sabendo da importância tecnológica da superliga 718 e sua susceptibilidade aos efeitos ambientais, ainda em 1994 Gao e colaboradores tentaram esclarecer esse mecanismo [35]. Foram realizados ensaios de taxa de crescimento da trinca em fluência na presença de oxigênio ou argônio em três temperaturas. Os testes foram feitos a 600, 650 e 700°C, no material solubilizado e envelhecido, ambos tratamentos em dupla etapa. Ao ar, a taxa de crescimento foi cerca de duas vezes maior que sob atmosfera de argônio a 700°C.

Complementarmente, também calcularam a energia de ativação para as duas atmosferas, seguindo o modelo de Arrhenius da Equação 2 a seguir. O ajuste do modelo visou estabelecer a dependência da taxa de crescimento da trinca com a temperatura e a tenacidade a fratura.

$$\frac{da}{dt} = AK^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Equação 2}$$

Quanto aos parâmetros da equação, a parcela  $da/dt$  representa a taxa de crescimento observada para o estado estacionário na temperatura absoluta  $T$ ,  $A$  é um coeficiente independente da temperatura,  $K$  é o fator intensidade de tensões,  $n$  um expoente que representa a inclinação log-log,  $R$  é a constante universal dos gases e, por fim,  $Q$  é a energia de ativação a ser calculada.

A equação anterior pode ser reescrita como na Equação 3 abaixo, considerando que o log da constante  $A$  é simplificado para 1.

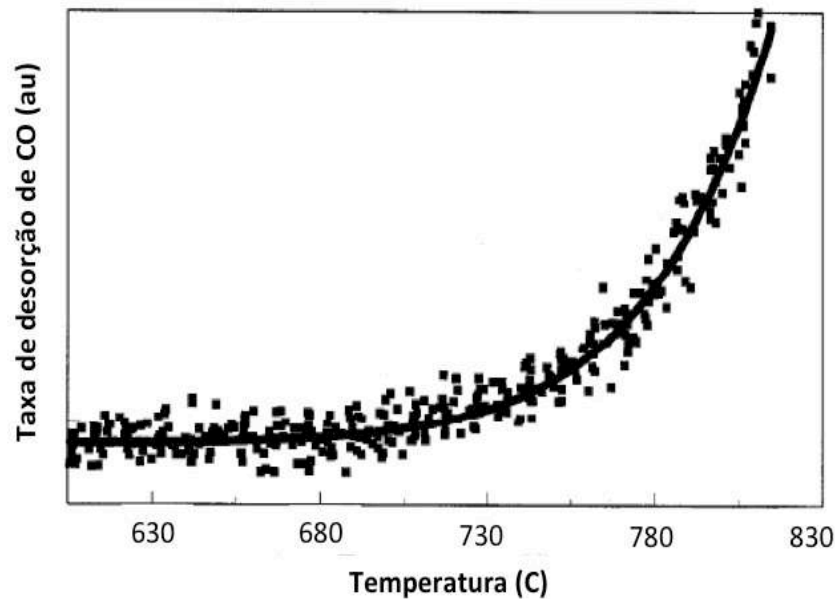
$$\log \frac{da}{dt} = n \log K - \frac{1}{T} \left( \frac{Q}{R} \right) \quad \text{Equação 3}$$

Com os dados das três temperaturas,  $n$  foi calculado como 1,62 na presença de oxigênio e 1,23 em argônio. Os dados foram tratados para  $K=40\text{Mpa.m}^{-1/2}$ . Assim, com 95% de confiança, a energia de ativação encontrada para atmosfera de oxigênio foi  $287 \pm 46$  kJ/mol, enquanto para argônio foi  $191 \pm 77$  kJ/mol. Assumiu-se que tal resultado refletia a diferença nos processos controladores do crescimento de trinca em cada caso. Enquanto o primeiro valor seria correspondente a reação do oxigênio com o NbC, o segundo não foi esclarecido, reportam os autores.

Já a análise fractográfica revelou o modo de fratura frágil intergranular para todas as temperaturas e atmosferas consideradas, especialmente na presença de oxigênio, em que a microestrutura típica de facetas e separação suave dos contornos foi evidenciada. Carbetos de nióbio foram encontrados com o mesmo aspecto relatado em [38], indicando sua reação com o ambiente. Por sua vez, o material testado em argônio apresentou contornos densamente cobertos por cavidades de aproximadamente  $0,5\mu\text{m}$ , indicando um provável mecanismo de fratura diferente.

Por fim, neste mesmo trabalho, um estudo da cinética e extensão da segregação de nióbio em temperatura próxima de  $727^\circ\text{C}$  foi realizado, considerando inclusive uma pré adsorção de oxigênio. Os resultados mostraram grande relevância dessa pré adsorção na segregação do elemento e comportamento oposto para os testes a vácuo. A partir dos resultados de Redução à Temperatura Programada (TPR), os autores monitoraram a liberação de CO durante o aquecimento por um espectrômetro de massa, sugerindo que

este seria produto da oxidação do NbC. Esta, por sua vez, foi estimada em 266 kJ/mol a partir dos parâmetros de TPR, o que era compatível com a energia reportada para o crescimento de trinca na presença de oxigênio de 287kJ/mol [38]. A Figura 2-15 apresenta o monitoramento da taxa de desorção de CO com a temperatura, em unidades arbitrárias.



**Figura 2-15 - Evolução de CO na superfície de um monocristal de Inconel 718 com a temperatura, observada por um espectômetro de massa a partir de um ensaio à temperatura programada a 727°C. Adaptado de [35].**

Os resultados indicam, portanto, que a explicação para o crescimento de trincas em fluência acelerado pelo ambiente na liga Inconel 718 está de fato na presença do oxigênio e sua reação com o NbC, considerando as temperaturas de 600, 650 e 700°C. O trabalho sugere que há segregação de Nb pela decomposição de NbC para os contornos de grão da liga, onde reage com o oxigênio e forma um óxido frágil, etapa considerada dominante para o crescimento da trinca.

Novamente avaliando a influência do Nb, desta vez pela investigação de suas fontes e sua interação com o oxigênio em uma liga comercial 718, os mesmos autores realizaram novos testes por XPS e crescimento de trinca em fluência [9]. Foi proposto um mecanismo de oxidação de nióbio na ponta da trinca, investigado pela técnica de XPS



nos óxidos formados na superfície de fratura da amostra ensaiada em oxigênio puro a 650°C. O teste foi interrompido antes da fratura final e o corpo de prova por fim fraturado dentro de uma câmara. As análises foram feitas à distâncias diferentes da ponta da trinca. A distribuição dos principais elementos de liga na superfície dos óxidos da fratura indicou a oxidação preferencial do nióbio na ponta da trinca, em função da perda de níquel e cromo. A Figura 2-16 apresenta esse comportamento.

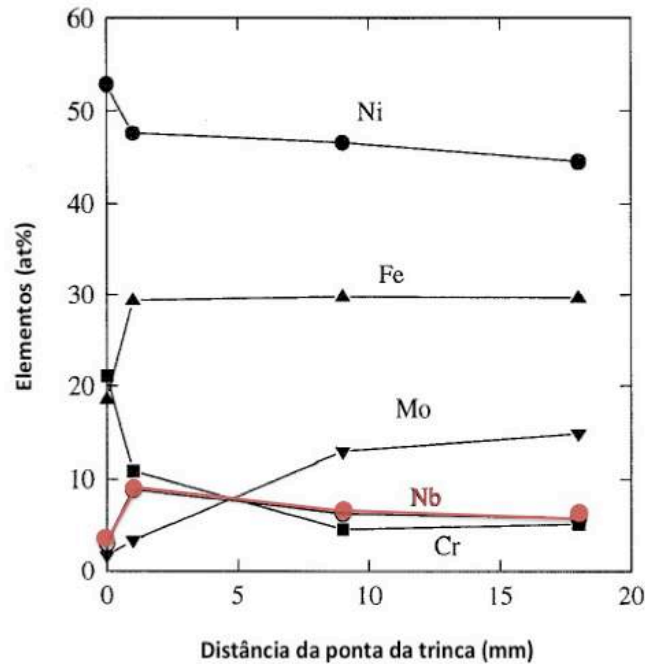


Figura 2-16 - Presença dos elementos em função da distância da ponta da trinca, evidenciando a presença de Nb nesta região. Adaptado de [9].

Como uma correlação entre a sensibilidade ao ambiente e a concentração de nióbio também era esperada, os autores fizeram uma comparação entre os dois parâmetros. O primeiro foi definido como a razão entre a taxa de crescimento da trinca ao ar ( $\dot{a}_c$ ) e a taxa correspondente em ambiente inerte ( $\dot{a}_r$ ). Dessa forma, um gráfico semi-logarítmico da razão  $\left(\frac{\dot{a}_c}{\dot{a}_r}\right)$  versus a concentração de nióbio foi construído, utilizando dados de diversos autores. O resultado estabeleceu uma dependência linear dos dois

parâmetros, até ligas com pouco mais de 5% de nióbio. Ou seja, maior a concentração do elemento, maior a taxa de crescimento de trinca ao ar em relação ao ambiente inerte.

Ao fim desse mesmo trabalho, os autores citam a expectativa de contribuição do nióbio segregado nos contornos na forma de  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  como contribuinte da fragilização. Tanto a considerável segregação de nióbio, até quatro vezes superior nos contornos dos grãos em relação ao interior dos mesmos, quanto a associação dessa segregação com a precipitação do intermetálico  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ , os levaram, três anos depois, a utilizar a microscopia eletrônica de transmissão para avaliar a relação destas duas constatações [7]. A motivação deu-se principalmente pela premissa dos autores de que  $\gamma''$  precipitava homogeneamente nos grãos com pouca precipitação preferencial na região dos contornos, o que não é correto.

A liga IN-718 policristalina, de mesma composição química do trabalho anterior, passou por duplo tratamento de solubilização (a 980 e 730°C) e etapa única de envelhecimento (a 620°C). As imagens de campo escuro identificaram a precipitação de  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  nos contornos de grão da liga, assumidamente promovida pela segregação de nióbio na região. Os autores afirmam que a localização dos precipitados não seria fruto da nucleação em sítios preferenciais, pois nesse caso os precipitados seriam encontrados adjacentes a essa região. Esse resultado corrobora as análises de PANG e colaboradores, que observaram a formação preferencial de  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  nos contornos com o envelhecimento [39]. Os mecanismos para o enriquecimento de nióbio na região de contornos de grão ainda estava, portanto, sob investigação.

Então já em 1994 as análises fractográficas realizadas indicavam que a influência do meio ambiente não seria suficiente para o evidente crescimento de trinca em condições de fluência. Acreditava-se que o NbC seria a fonte primária do nióbio observado segregado nos contornos de grão. Já o crescimento de trincas seria controlado pela taxa de decomposição e oxidação desses carbeto. Porém, como os carbeto formados eram grandes, espaçados e apresentavam-se em pequena quantidade, os mesmos autores deram continuidade à pesquisa [7]. Desta vez, foram em busca de carbeto ricos em nióbio fora da região de contornos e novas fontes que justificassem sua difusão por longas distâncias e oxidação. Para isso, fez-se necessário diferenciar os tipos

de NbC como primários, resultantes da solidificação, e secundários, formados durante o envelhecimento.

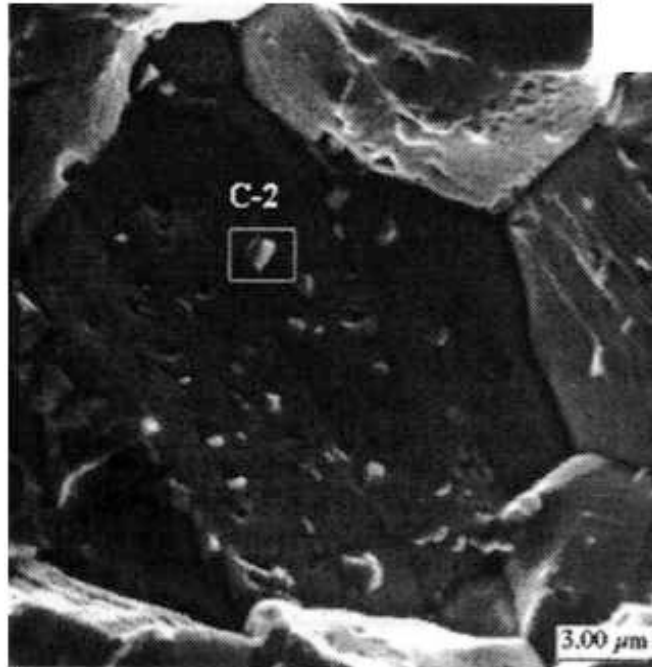
O material passou pelo mesmo tratamento térmico do estudo imediatamente anterior. Dois tipos de superfície de fratura foram observadas por MEV, uma produzida por ensaio de crescimento de trinca em oxigênio a 700°C e outra fraturada em nitrogênio líquido após carregamento de hidrogênio. Ambas superfícies geraram o modo de fratura frágil e intergranular e, de fato, dois tipos de carbeto foram encontrados.

Para o primeiro caso, foi constatada separação dos grãos de maneira bem definida. As facetas não apresentaram estágio severo de oxidação e nelas foram observadas algumas características, como a presença de pequenas partículas de formato definido associadas a vazios, em pares. Já clusters de partículas com aspecto plumado também adjacentes a vazios foram identificados previamente, como mostrou a Figura 2-10. O EDS de um cluster revelou principalmente a presença de Nb e um pico menor de Ti, sugerindo, segundo os pesquisadores, sua origem no carbeto primário NbC. O aspecto revelou forte interação com o oxigênio durante a temperatura elevada, transformando-se essencialmente em um óxido de nióbio formado durante e após o crescimento de trinca nas condições apresentadas. Vale ressaltar que, apesar desta afirmação, o óxido não foi caracterizado. Já as partículas menores também eram formadas por Nb, mas com adições notáveis de Ni, Fe e Cr. Para o material fraturado em nitrogênio líquido, as considerações foram as mesmas.

A caracterização por MET revelou, por fim, que os carbeto primários de formato irregular estavam normalmente presente em pontos triplos de contornos de grão, enquanto os carbeto menores estariam ao longo dos mesmos. Os primeiros, de estrutura cúbica, apresentaram estabilidade em aquecimento até 1100°C. No entanto, uma vez que partículas semelhantes foram observadas dentro dos grãos, os autores não fazem qualquer associação com a formação preferencial carbeto primários NbC.

Os demais, de estrutura tetragonal, apresentaram alguma orientação cristalográfica em relação a matriz que pode ser definida, diferente dos anteriores. Embora tenham composição química similar a fase de Laves na Inconel 718, a estrutura

cristalina nega esta possibilidade. Assim, as partículas pequenas, identificadas como C-2 (Figura 2-17), foram relacionadas apenas como carbeto rico em nióbio, do tipo MC. Estimados em tamanho mínimo de 0,3  $\mu\text{m}$  contra 1  $\mu\text{m}$  dos primários, estes carbeto foram considerados fator adicional para o comportamento frágil associado ao mecanismo de oxidação, embora, argumentam os autores, não houvessem dados de sua difusividade pelos contornos.



**Figura 2-17 - Fratura em nitrogênio líquido da Inconel 718, destacando o carbeto rico em Nb C-2. Adaptado de [7].**

Em trabalho posterior, o papel do NbC no fenômeno de oxidação foi reafirmado [11]. MILLER e colaboradores entendiam que a reação do NbC presente nos contornos de grão com o oxigênio produziria Nb e CO, fazendo com que houvesse nióbio elementar disponível para difundir-se e acumular na superfície [11]. O nióbio oxidado formaria, então, o óxido frágil que promove a fratura intergranular. O monitoramento da evolução de CO com a temperatura foi assumido como evidência da oxidação do carbeto.

Adicionalmente, estes autores verificaram que a 650°C, além da decomposição e oxidação do NbC, a fase  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ) também se oxidaria para formar  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,

corroborando questionamentos anteriores. Ambos, por representarem parcela significativa da área superficial total dos contornos, poderiam ser considerados mecanismos de fragilização da Inconel 718. As observações foram feitas por XPS, a partir da simulação da oxidação do Nb, NbC e  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  em função da temperatura, à exposição constante de oxigênio por 45 minutos. Para o estudo, a amostra de  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  foi produzida por sinterização e a de NbC por crescimento em substrato de Nb.

As percentagens de área de pico estimadas para a espessura total da camada de óxido para as oxidações do NbC e  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ , respectivamente, para diferentes temperaturas são apresentadas nas Tabelas 4 e 5 a seguir.

**Tabela 4 – Porcentagens de área de pico de XPS para a oxidação do NbC. Adaptado de [11].**

Temperatura	NbC	$\text{NbO}_x (1 < x < 2)$	$\text{NbO}_2$	$\text{NbO}_x (2 < x < 2.5)$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Espessura do óxido
600°C	45,0	28,7	10,4	10,4	5,5	4,7 mm
650°C	43,9	28,4	10,4	11,1	6,2	4,9 mm
700°C	37,5	29,7	10,4	14,4	8,0	5,6 mm

**Tabela 5 – Porcentagens de área de pico de XPS para a oxidação do  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ . Adaptado de [11].**

Temperatura	$\text{Ni}_3\text{Nb}$	$\text{NbO}_x (1 < x < 2)$	$\text{NbO}_x (2 < x < 2.5)$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Espessura do óxido
600°C	14,9	30,0	19,9	35,2	6,0 mm
650°C	17,9	34,5	20,3	27,3	5,3 mm
700°C	15,2	34,5	15,7	34,6	5,9 mm

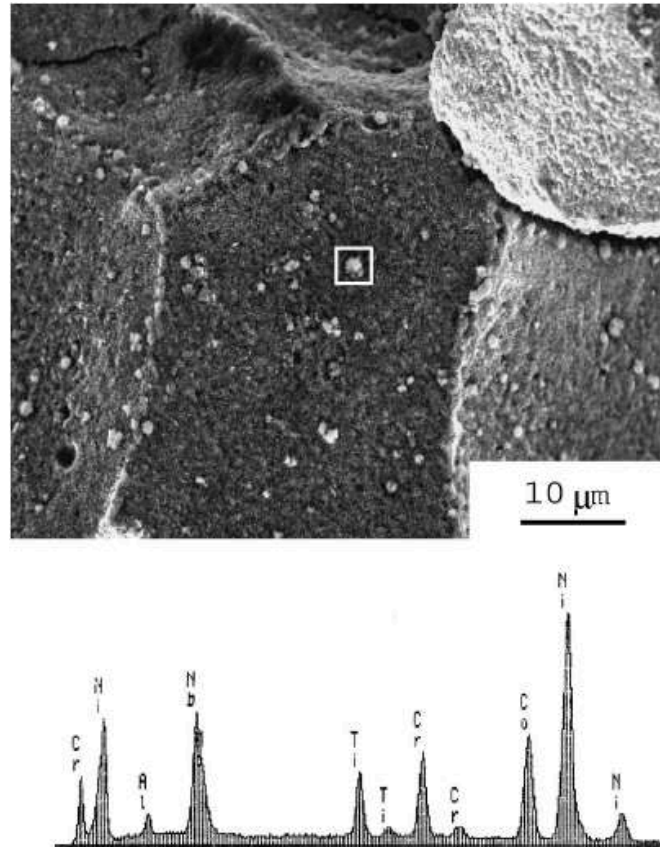
Nos dois casos, a reação de oxidação forma óxidos intermediários do tipo  $\text{NbO}_x$ . A Tabela 4 reúne valores de área de pico para o óxido frágil  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  crescentes com a temperatura, assim como a evolução da espessura da camada de óxido encontrada para o NbC. Já a Tabela 5, que se refere a oxidação do intermetálico  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ , mostra um grau de oxidação considerável, crescente porém em menor valor para a temperatura intermediária. Esse comportamento, segundo o autor, é similar a resultados já encontrados para oxidação em altas temperaturas. O estudo sugere, portanto, que a oxidação preferencial ocorre para o  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  que, juntamente com o NbC, representam a fonte do mecanismo de fratura intergranular. Ambos são estimados em compor cerca de 25% da área total dos contornos de grão [11].

Outra abordagem é encontrada em 2002 [40]. Os pesquisadores buscaram confirmar a hipótese da formação e ruptura de um óxido de nióbio frágil, predominante nos contornos, à frente da ponta da trinca. A liga investigada foi a IN100, através de amostras com teores crescentes de Nb de cerca de 0, 2,5 e 5% em peso, com frações volumétricas comparáveis de  $\gamma'$  e ausentes de  $\gamma''$ . Para tanto, os autores realizaram ensaios sob carga constante para observar a cinética do crescimento de trincas, em atmosfera de O<sub>2</sub> ou argônio a 600, 650 e 700°C. O fator intensidade de tensão K foi definido como parâmetro da força motriz mecânica e, para cada nível de K, foi calculada uma energia de ativação aparente para o crescimento de trinca. Para as amostras contendo nióbio, a energia calculada decresceu de 320 para 260kJ/mol com o aumento de K de 35 para 60MPa.m<sup>1/2</sup>. Já a amostra livre de Nb manteve energia de ativação constante de 250kJ/mol, independente de K. Os valores são associados à difusão do oxigênio sob tensão na ponta da trinca.

Análises fractográficas das amostras livre de Nb e com 5% do elemento indicaram que, para a primeira, foi observada a ocorrência de fratura predominantemente dúctil para o teste sob atmosfera de argônio, resultado da nucleação e crescimento de vazios ao longo das interfaces matriz/precipitado  $\gamma/\gamma'$ , enquanto na presença de O<sub>2</sub> a fratura foi extensamente intergranular, identificada nos contornos de grão e interfaces  $\gamma/\gamma'$ . Para a segunda, ambas condições apresentaram fratura intergranular, em menor extensão sob atmosfera de argônio. Na identificação dos prováveis mecanismos de crescimento de trinca, o trabalho fez uma comparação entre os dados obtidos para K=50MPa.m<sup>1/2</sup> a 700°C com a literatura, considerando diferentes superligas de níquel, onde identificou-se uma tendência nos resultados em oxigênio ou ao ar. Houve um aumento nas taxas de crescimento com a concentração de Nb até atingir um *plateau*, enquanto para as ligas livres de Nb, o resultado variou em uma ordem de magnitude, sugerindo que existem mecanismos diferentes para cada tipo de liga.

Assim, os autores concluem que, para as ligas contendo Nb, os resultados são consistentes com a IN-718 e evidenciam o papel dos carbeto ricos em Nb na oxidação, ainda que a susceptibilidade da liga essencialmente livre de nióbio (<0,01%) ao oxigênio tenha sido maior que o esperado. A Figura 2-18 mostra a superfície de fratura da liga com

5% de Nb, ensaiada a 700°C na presença de oxigênio, e o espectro de EDS, indicando a presença de partículas que mostraram-se ricas em Nb. Estas foram identificadas como carbeto do tipo MC.

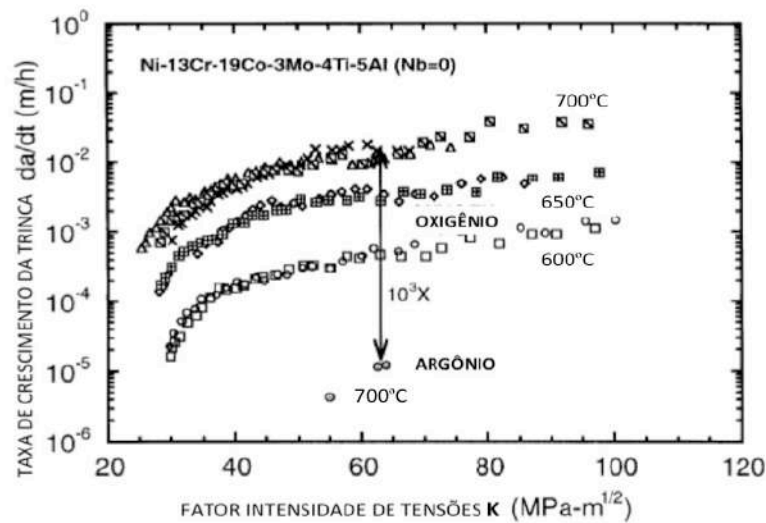


**Figura 2-18 - Superfície de fratura da IN-100 a 700°C, indicando as partículas analisadas por EDS ricas em Nb [40].**

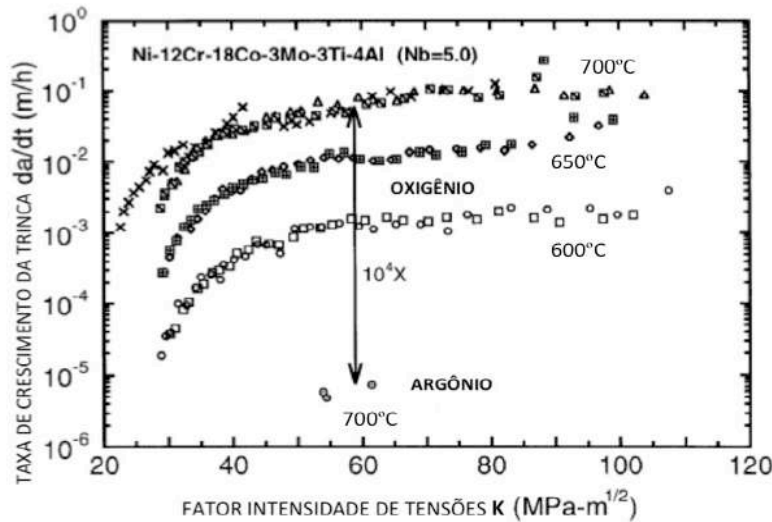
A Figura 2-19 apresenta a taxa de crescimento de trinca em função de K para as amostras com 0 e 5% de nióbio, respectivamente, sob influência de atmosferas de O<sub>2</sub> e argônio, demonstrando o impacto do oxigênio, independente do teor de Nb. Dessa maneira, a investigação dos fatores fundamentais do mecanismo deve continuar em andamento.

E como já mencionado, o fator ambiente mostra-se bastante sensível ao aparecimento do fenômeno. Quando VALERIO e colaboradores realizaram ensaios de fluência sob diferentes atmosferas, entre 600 e 700°C, os pesquisadores encontraram uma

taxa de crescimento de trinca quatro vezes superior para ensaios expostos ao ar, portanto, na presença de oxigênio [38]. Outros autores também confirmam o efeito do ambiente na ocorrência de fratura intergranular, porém ressaltam a importância da interação entre o envelhecimento dinâmico das ligas 718, que ocorre entre 400 e 600°C, e o modo de ruptura [6,41,42]. Nesses casos, sugere-se que o envelhecimento dinâmico altere o regime plástico, de maneira que o modo de fratura seja dúctil enquanto ele predominar. Apenas o escoamento contínuo seria capaz de iniciar o OAIC, quando há compatibilidade entre a cinética de oxidação e as taxas de iniciação e propagação da trinca [41].



(a)

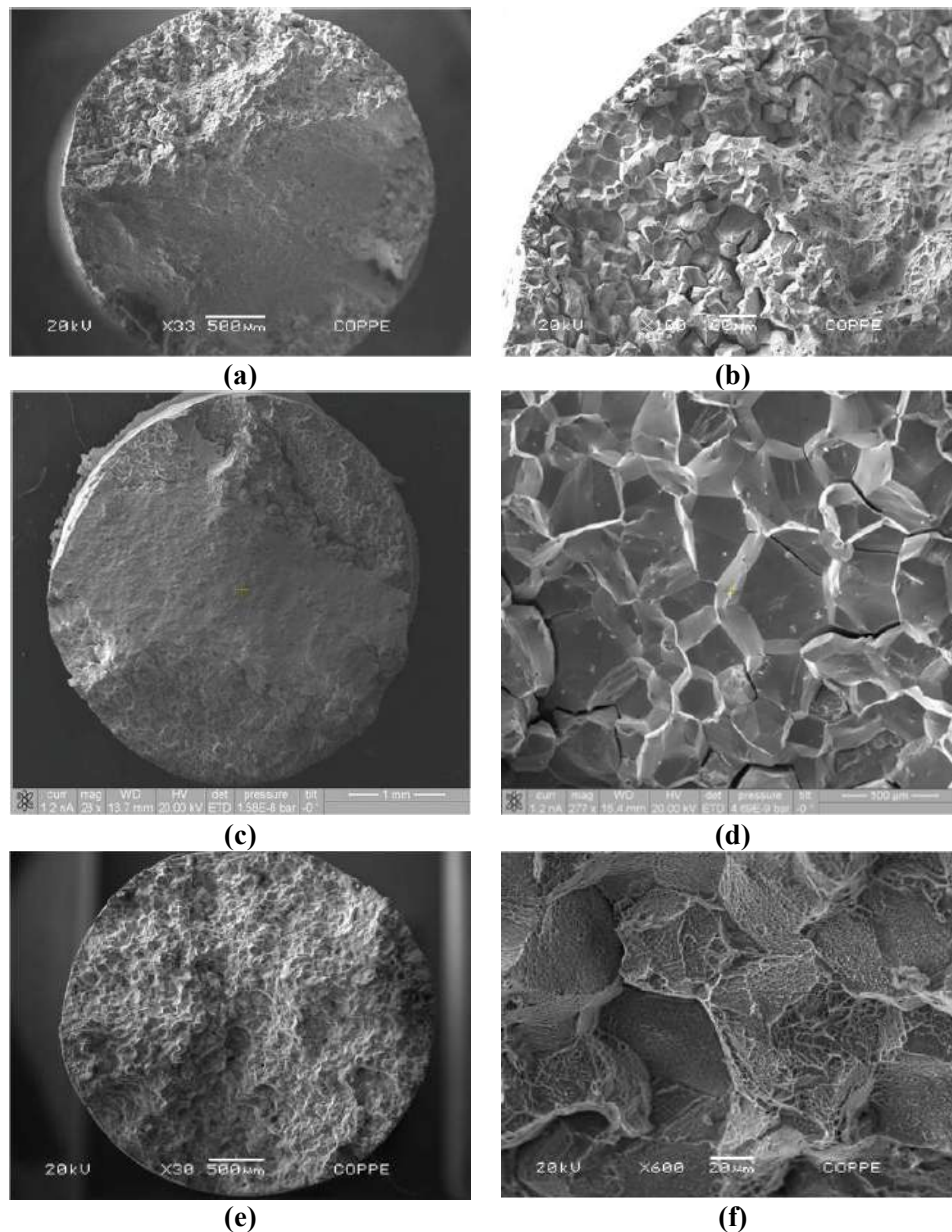


(b)

Figura 2-19 - Cinética do crescimento de trinca para a liga IN-100 com (a) 0% de Nb e (b) 5% de Nb, mostrando a importância do oxigênio na taxa de crescimento da trinca frente a presença de Nb. Adaptado de [40].



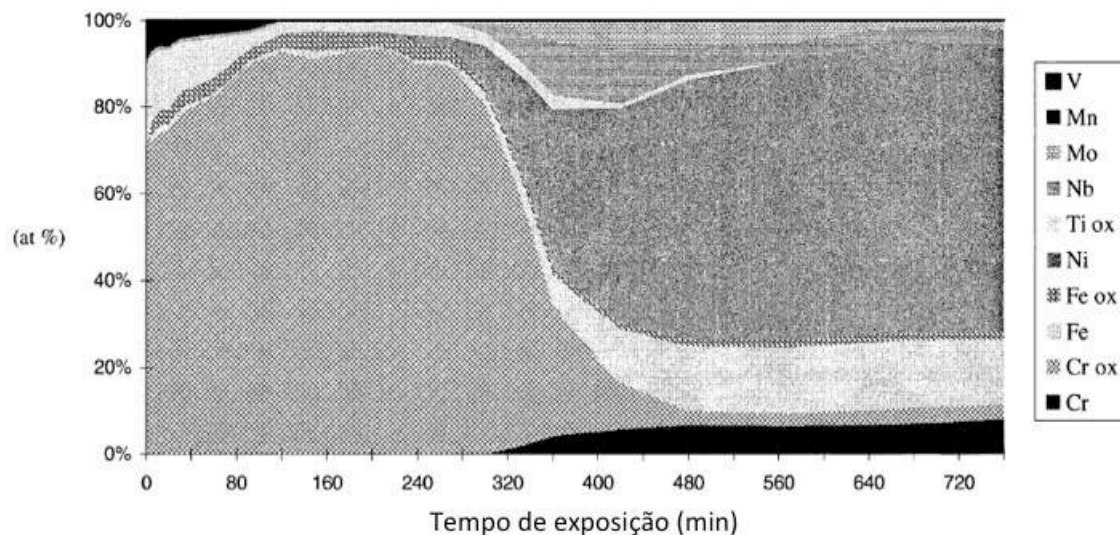
A Figura 2-20 apresenta algumas das micrografias de MEV que identificam a transição do modo de fratura da Inconel 718 [3]. O trabalho, que investigou os mecanismos atômicos do envelhecimento dinâmico do material solubilizado entre 200 e 950°C a taxas de deformação diferentes, observou um comportamento drástico nas propriedades mecânicas. O pico no limite de escoamento e a queda acentuada da ductilidade em certa faixa de temperatura indicaram a competição de outros fenômenos termicamente ativados, como o OAIC e a precipitação durante a precipitação.



**Figura 2-20 - Fractografias da Inconel 718 solubilizada e (a) deformada em tração a 650°C/ $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  com 30% de região intergranular; (b) detalhes de (a); (c) deformada em tração a 750°C/ $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  com 40% de região intergranular; (d) detalhes de (c) e (e) deformada em tração a 800°C/ $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  com fratura totalmente intergranular (f) [3].**

Já em estudos de temperaturas mais elevadas, acima de 850°C, é possível observar a recuperação da ductilidade do material e da resistência a oxidação característica das superligas de níquel [6]. Quando a liga Ni-Fe-Cr é oxidada em temperaturas elevadas por longos tempos, a formação de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é termodinamicamente mais favorável em relação a óxidos de níquel ou ferro [43]. Como resultado, a taxa de oxidação decresce rapidamente com a formação dessa camada rica em cromo, que cresce principalmente sobre os contornos de grão, dificultando a difusão de algumas espécies químicas sobre ela.

Através de ensaios oxidação a 900°C e técnicas de análise de superfície, os autores concluíram que, com o tempo, há formação de um filme quase contínuo de  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  na interface entre a camada de óxido e a superfície da liga, pelo qual o Nb é incapaz de difundir, gerando uma região enriquecida desse elemento. A Figura 2-21 apresenta o perfil de profundidade obtido pela análise por XPS da liga Inconel 718 oxidada por 6 horas a 900°C. Nota-se uma considerável camada de óxido principalmente de cromo e parcialmente de ferro, seguida do enriquecimento de Nb na interface, como descrito.



**Figura 2-21 - Perfil de profundidade obtido por XPS para a IN-718 oxidada a 900°C por 6h, mostrando uma camada de óxido de nióbio, ferro e cromo de cima pra baixo [43].**

Já [44] investigaram a propagação da fratura intergranular assistida pelo ambiente em uma superliga de níquel livre de nióbio, a liga comercial 720Li. Através de ensaios de tração a taxa de  $10^{-4}\text{s}^{-1}$  em diferentes temperaturas, os autores identificaram a presença da fratura frágil entre 600 e 850°C, com o mínimo de ductilidade a 750°C. Nessa faixa de temperaturas, foi observado o crescimento de inclusões de óxido nas interfaces de precipitados  $\gamma'$  incoerentes e de contornos de alto ângulo. A Figura 2-22 apresenta o resultado para 800°C. O deslizamento de contornos ocorrendo em altas temperaturas levaria ao aumento de discordâncias na vizinhança dos mesmos, causando um acúmulo de tensões local. A combinação dessas tensões com a presença dos óxidos na ponta de trincas resultaria na propagação da fratura frágil. Já com o aumento da temperatura para 900°C, o fim do fenômeno é justificado pelos autores pela migração dos contornos de grão. Os contornos estariam completamente móveis a partir desta temperatura, reduzindo o acúmulo de tensões localizadas e inibindo a propagação das trincas.

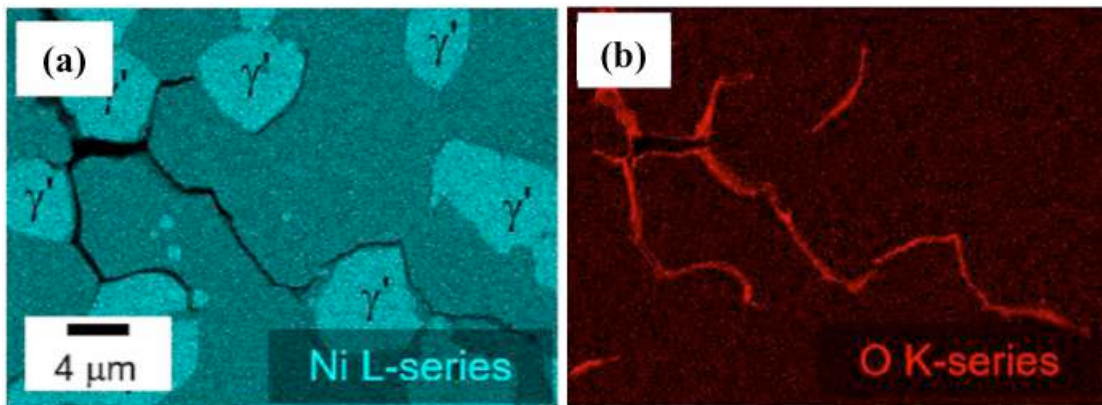


Figura 2-22 – Mapeamento de EDS por MEV da 720Li, evidenciando trincas secundárias próximas a superfície de fratura a 800°C, ao longo de contornos de alto ângulo e interface de  $\gamma'$ .

### 2.7.1. Energia de ativação

Determinar valores de energia de ativação pode ser útil na compreensão dos mecanismo de oxidação. A exposição a temperatura elevada tende a acelerar a reação oxidante, porém esta não irá ocorrer a menos que atinja uma energia mínima. A Tabela 6 apresenta valores encontrados para a oxidação da IN-718.

Sabe-se que a maior contribuição para a resistência em altas temperaturas da IN-718 vem da presença de compostos intermetálicos. Cada um desses elementos possui, por sua vez, uma energia associada ao início de sua difusão no níquel. Com isso, é possível sugerir as espécies atômicas responsáveis pelo fenômeno em estudo através desses valores. Na Tabela 7 observam-se energias de ativação relativas à difusão de elementos de interesse.

Tabela 6 - Energias de ativação para oxidação do Inconel 718, adaptado de [3].

Energia de ativação (kJ/mol)	Observação	Referência
268	-	KRUPP [45]
290	-	PFAENDTNER [46]
171 ± 15	Estágio I, P <sub>O2</sub> de 4kPa	SHIMADA [8]
140 ± 15	Estágio I P <sub>O2</sub> de 8 e 16kPa	SHIMADA [8]
160 ± 15	Estágio II, P <sub>O2</sub> de 4, 8 e 16kPa	SHIMADA [8]
287 ± 46	P <sub>O2</sub> de 100kPa	VALERIO [38]
191 ± 77	Em vapor d'água e argônio	VALERIO [38]

\*Os estágios referidos na Tabela 6 foram descritos na seção 2.7.

Tabela 7 – Valores de energia de ativação para difusão de elementos, adaptado de [3,19].

Soluto	Energia de ativação	Referência
C em Ni	135	BOSE [47]
	139	SMITHELLS [48]
C em Ni-Fe-C	161-183	ČERMÁK [49]
Fe em Ni	253 / 255	PRUTHI [50]/LACOMBE [51]
Cr e Fe em Ni-Fe-Cr	289-310	ČERMÁK [49]
Ni em Ni	280-300 ( <i>self</i> )	BROWN [52]
Ni em Ni-Cr	162-185 (contornos)	ČERMÁK [53]
Mo em Ni	213 / 275	SMITHELLS [48]
Al em Ni	268	SWALIN [54]
Ti em Ni	257 / 275	SWALIN [54]/JUNG [55]
Nb em Ni	202 / 264	PATIL[56]/KUOKAWA[57]

Em sua maneira mais simples, a energia de ativação de um fenômeno pode ser indicada pelo coeficiente angular de uma curva de Arrhenius. REZENDE calculou a energia equivalente à temperatura de início da fragilização para a Inconel 718, a partir do gráfico da variação das taxas de deformação utilizadas em seus ensaios de tração com o recíproco da temperatura (Figura 2-23) [3]. O valor de 150 kJ/mol obtido foi considerado próximo aos observados na literatura para o fenômeno, especificamente para a difusão do oxigênio no níquel, como mostrado na Tabela 6. Ainda segundo SHIMADA e colaboradores [8], esta energia de ativação encontra-se na região de oxidação definida pelos autores como melhor descrita por uma reação controlada pelos contornos de grão. O uso deste recurso na investigação do fenômeno OAIC, portanto, pôde ser utilizado para confirmar a dependência da difusão do oxigênio nos contornos de grão no processo, porém ainda sem relação com a participação do nióbio, que se deseja investigar no presente trabalho. Outro estudo previamente citado mostra valores entre 260 e 320 kJ/mol para a energia de ativação aparente associada ao crescimento da trinca em atmosfera de oxigênio, em ligas contendo nióbio [40].

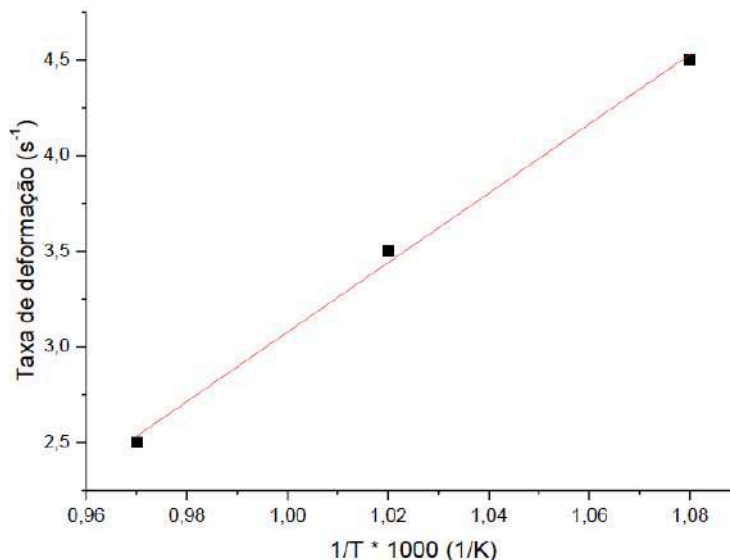


Figura 2-23 - Influência da taxa de deformação e temperatura no reconhecimento do OAIC [3].

## 2.8. Envelhecimento dinâmico (*Dynamic Strain Aging*)

Na faixa de temperatura em que a liga Inconel 718 é fragilizada pelo OAIC, ocorre concomitantemente o envelhecimento dinâmico, um fenômeno de elevada importância tecnológica e científica que afeta as propriedades mecânicas da liga. O envelhecimento dinâmico, também conhecido como efeito Portevin-LeChatelier (PLC) ou *Dynamic Strain Aging* (DSA), pode acontecer quando uma liga metálica diluída é deformada sob taxa de deformação constante [58]. Isso resulta no aparecimento de bandas de deformação plástica, ou serrilhados, nas curvas de tração, no aumento da taxa de endurecimento por deformação e sensibilidade à taxa de deformação baixa ou negativa. Suas consequências práticas são queda de ductilidade e pico de aumento da resistência mecânica em seu intervalo de temperaturas.

Este comportamento pode ser justificado a partir da teoria de Cottrell, que baseia-se na movimentação das discordâncias e sua interação com átomos de soluto. O modelo é o mais tradicional e afirma que, durante a movimentação de uma discordância aresta, uma atmosfera de intersticiais pode se formar ao redor da mesma, por átomos que adquiriram mobilidade com a elevação da temperatura. Uma discordância que se move lentamente pode, então, atrair átomos de soluto e ser ancorada pelos mesmos, formando as chamadas atmosferas de Cottrell. Esse é o resultado da combinação de campos de distorção elástica dos átomos com o das discordâncias. Para uma discordância ancorada adquirir movimentação, deve haver um aumento na tensão, tal que a discordância se liberte da atmosfera reduzindo novamente a tensão para a deformação. Alternativamente, geram-se novas discordâncias livres para se movimentar, reduzindo a tensão e aumentando a densidade de discordâncias do material.

Essa oscilação nos valores de tensão acontece repetidamente e é visualizada na forma de serrilhados nas curvas tensão vs deformação. Os serrilhados mais comuns são classificados em tipos A, B e C, como apresentado na Figura 2-24. Porém, também é possível identificar mais de um tipo de serrilhado em uma determinada curva. O tipo A é observado nas mais altas taxas de deformação ou baixas temperaturas, onde as bandas de deformação propagam-se continuamente até que há um aumento abrupto de tensão

seguido de uma queda na curva. O tipo B, que ocorre a taxas intermediárias, apresenta bandas formadas sequencialmente, em rápida sucessão. As bandas formam-se e não chegam a atravessar a amostra. Em baixas taxas de deformação e temperaturas mais altas que A e B, bandas do tipo C são nucleadas em caráter aleatório e mostram uma queda no escoamento abaixo da curva [3,58].

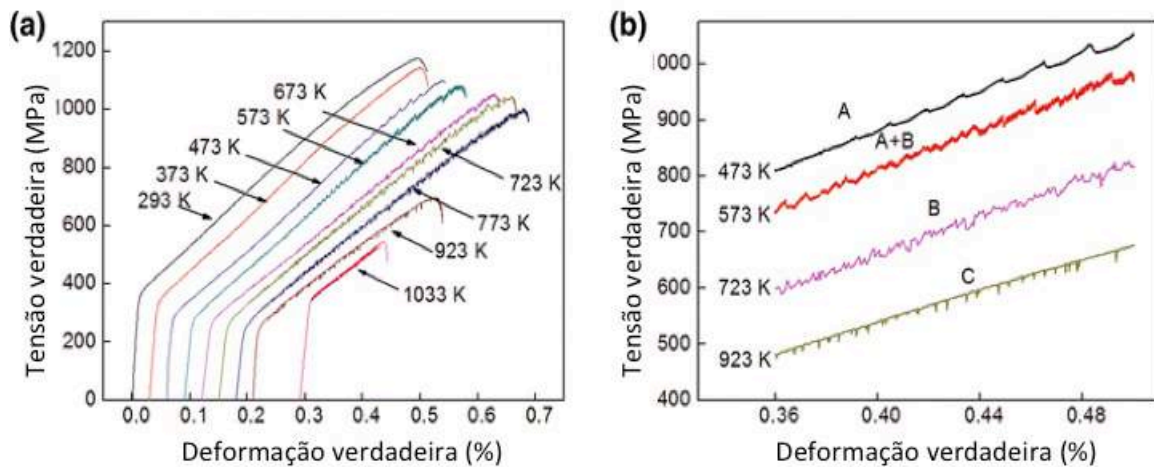


Figura 2-24 - (a) Curvas tensão-deformação a taxa  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  e (b) os tipos de serrilhado A, B e C encontrados para uma superliga de níquel Nimonic 263 [59].

FOURNIER e colaboradores realizaram ensaios da IN-718 na condição envelhecida, nas temperaturas 470 e 500°C a uma taxa de deformação de  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , com o objetivo de estabelecer uma relação entre o modo de deformação e o OAIC [5]. Os autores observaram que a 470°C a taxa de sensibilidade a taxa de deformação ( $m$ ) tornava-se negativa, as instabilidades plásticas do tipo C apareciam e o modo de fratura era dúctil. Já a 500°C,  $m$  era positivo, a deformação contínua e o modo de fratura intergranular, sugerindo, portanto, que o OAIC é fortemente influenciado pelo modo de deformação.

A influência do envelhecimento dinâmico no modo de ruptura da Inconel 718 envelhecida também foi avaliada [41]. Diversas espécies foram testadas entre 500 e 700°C em diferentes taxas de deformação e o modo de ruptura foi registrado em cada

caso. Como resultado, foi feita a construção de um mapa experimental relacionando o modo de fratura e o aparecimento de serrilhados (referidos como PLC). As correlações indicaram a ocorrência de PLC com a ruptura dúctil transgranular, enquanto a ausência do efeito PLC apresentou fratura intergranular. Os autores afirmam que o efeito PLC suprime o OAIC com duas hipóteses, que o primeiro reduz o nível de tensão local e/ou “desacelera o processo de fragilização”.

Por sua vez, ensaios entre 200 e 800°C da liga solubilizada demonstraram que, a partir de 600°C, o OAIC limita a deformação do material pela fratura intergranular, enquanto se observa um aumento na precipitação de  $\gamma'$  e  $\gamma''$  [6]. Pela consequente redução de espécies atômicas disponíveis, também há significativa redução dos serrilhados referentes ao efeito PLC.

Da mesma maneira, enquanto o efeito de diferentes tratamentos térmicos na aparência do efeito PLC no Inconel 718 era estudado por REZENDE, sua tese apresentou curvas de tração em que identificavam-se intervalos de envelhecimento dinâmico para as taxas de deformação de  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  e  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  [3]. Em seguida, ao traçar gráficos de avaliação das propriedades mecânicas em função da temperatura, observou que a variação do limite de escoamento e deformação uniforme era demasiadamente acentuada. O pico no primeiro indicava a precipitação dinâmica de  $\gamma'$  e  $\gamma''$ , ou seja, que ocorreu durante a deformação, e que foi posteriormente confirmada por microscopia. Já a queda marcante na ductilidade indicou a manifestação do OAIC, em regiões comuns ao intervalo de envelhecimento dinâmico. Mais uma vez, foi demonstrada a importância de considerar o efeito de diferentes mecanismos na investigação do OAIC. A Figura 2-25 e Figura 2-26 ilustram os resultados encontrados para as taxas de deformação é mais alta e mais baixa da condição solubilizada, respectivamente. Na condição envelhecida, no entanto, a variação nas propriedades mecânicas foi menos evidente.



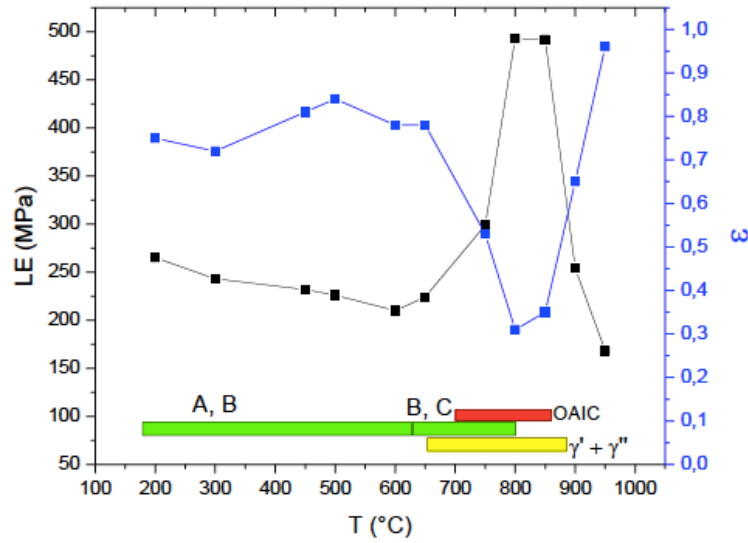


Figura 2-25 - Limite de escoamento e deformação em função da temperatura para a IN-718 solubilizada, na taxa de deformação  $3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ , mostrando as regiões encontradas para o envelhecimento dinâmico em verde, para a precipitação em amarelo e OAIC em vermelho [3].

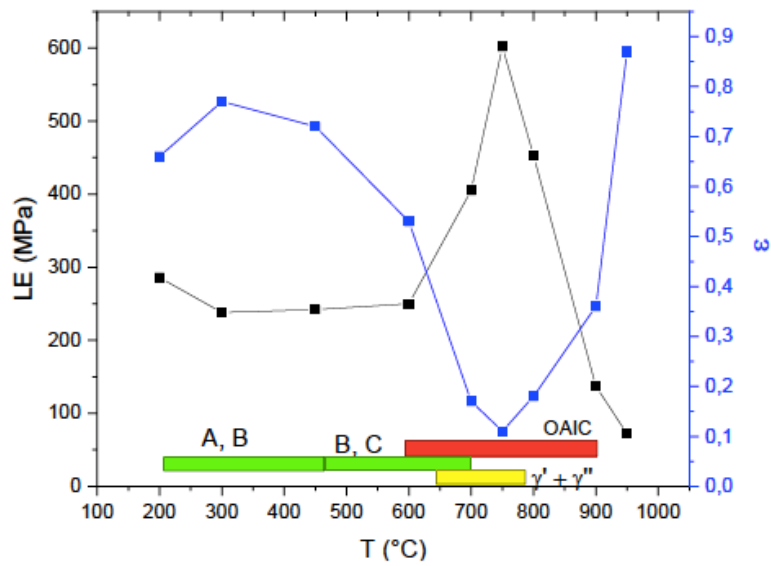


Figura 2-26 - Limite de escoamento e deformação em função da temperatura para a IN-718 solubilizada, na taxa de deformação  $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ , mostrando as regiões encontradas para o envelhecimento dinâmico em verde, para a precipitação em amarelo e OAIC em vermelho [3].

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Material como recebido**

O material utilizado durante este trabalho foi fabricado e fornecido pela Villares Metals. A liga Inconel 718 foi recebida em forma de eletrodos, oriundos de lingotes fundidos em dupla etapa, nos fornos de fusão por indução a vácuo (VIM) e de fusão por arco elétrico a vácuo (VAR), que também foram homogeneizados. A etapa posterior envolveu a refusão destes eletrodos no VAR instalado no Laboratório Multiusuário de Fusão a Arco da COPPE/UFRJ [14]. Este processo foi realizado em etapas contínuas e produziu novos lingotes. A refusão permitiu utilizar uma pressão interna inferior a de fornos industriais comuns para aumentar o controle sobre a quantidade de impurezas, além de otimizar a estrutura bruta de fusão.

O processamento incluiu a homogeneização, forjamento e laminação a quente dos lingotes, todos executados na Villares Metals. A homogeneização teve como objetivo evitar a segregação de elementos e dissolver fases Laves, que podem ser formadas pela segregação do nióbio durante a solidificação [14]. Este tratamento foi realizado em três etapas entre as temperaturas 1130 e 1180°C por 60 horas. Já a conformação do material por forjamento foi feita a quente, para quebra da estrutura bruta de fusão. Por fim, a laminação a quente gerou o produto final, que constitui barras redondas com diâmetro de 41mm. Após a laminação, o material foi resfriado ao ar.

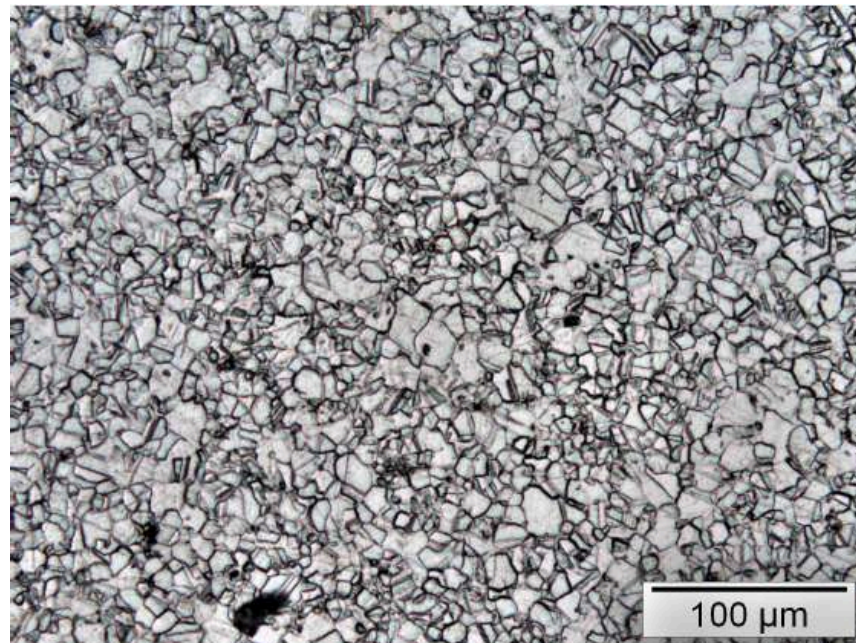
As barras foram posteriormente cortadas pelo processo de eletroerosão. Foram confeccionadas cerca de 90 barras de 0,7 cm de diâmetro e 57 cm de comprimento para produção dos corpos de prova. Por fim, a usinagem do material foi realizada, gerando os corpos de prova de tração de seção transversal circular com as dimensões estabelecidas pela norma EN 10002-5 [60], apresentado na seção 3.4.

A composição química da liga, fornecida pela Villares Metals, é apresentada na Tabela 8 a seguir. Os teores podem ter sofrido uma discreta variação após a refusão.

**Tabela 8 - Análise química da Inconel 718.**

<b>Composição química (% em peso)</b>											
<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Ti</b>	<b>Co</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>	<b>Nb</b>	<b>Mn</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>C</b>	<b>P e S</b>
52,3	18,4	1,02	0,042	2,8	0,026	5,1	0,017	0,57	18,2	0,04	<0,005

O material como recebido foi caracterizado através de microscopia ótica, em modo de luz polarizada [14]. A microestrutura consistia de finos grãos recristalizados de tamanho irregular. Além disso, a microestrutura era livre de precipitação e com dispersão carbeto de natureza (Nb,Ti)C. A Figura 3-1 mostra a micrografia obtida para o centro da seção transversal da barra redonda laminada a quente.



**Figura 3-1 - Micrografia por microscopia ótica do material como recebido. Apresenta grãos finos e recristalizados, livres de precipitação e carbeto (Nb,Ti)C dispersos [14].**

### 3.2. Tratamentos térmicos

Um tratamento térmico foi conduzido no material com objetivo de produzir amostras na condição solubilizada. O tratamento foi feito no forno Carbolite CWF 13/23 do laboratório TERMIC da COPPE/UFRJ. Antes serem submetidos ao tratamento, os materiais foram encapsulados em quartzo a vácuo, como medida de prevenção a oxidação superficial das amostras. A solubilização foi realizada a 1050°C durante 1 hora, para a completa dissolução das fases. A temperatura, embora seja superior as industriais, é interessante para produzir uma liga livre de precipitados  $\delta$ . O material foi resfriado em água.

A microestrutura do material solubilizado a 1050°C por 1h apresentou matriz austenítica, com grãos aproximadamente equiaxiais e maclas de recozimento. A caracterização por MEV mostrou uma matriz igualmente livre de  $\delta$ , com diversas maclas no interior dos grãos e carbeto primários de nióbio e titânio dispersos de maneira intra e intergranular [3]. Alguns grupos de carbeto também foram identificados alinhados a direção longitudinal de laminação.

A Figura 3-2 apresenta a microestrutura descrita acima e a Figura 3-3 mostra a curva tensão-deformação com taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  a temperatura ambiente desse material de partida, apresentando cerca de 350MPa de limite de escoamento, 750MPa de tensão máxima e 70% de alongação total.

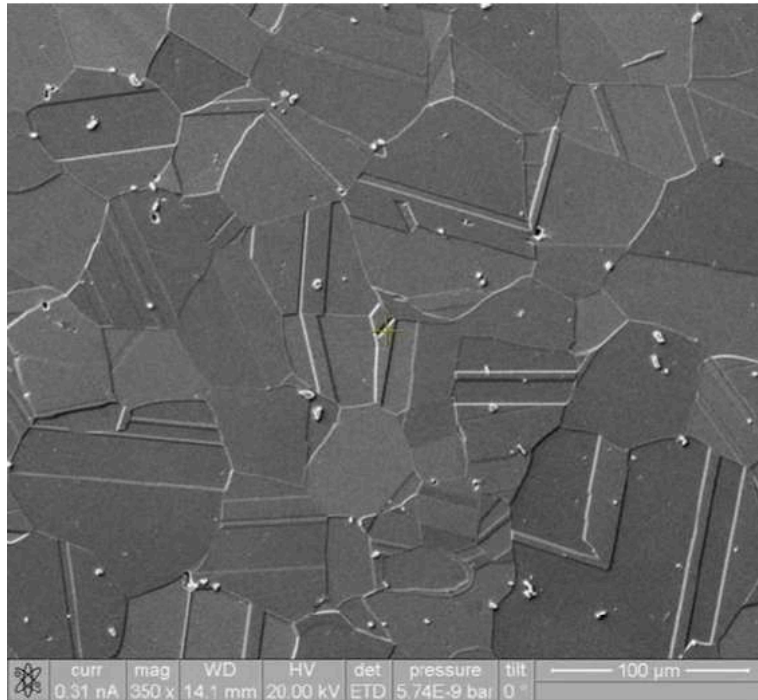


Figura 3-2 – Micrografia de MEV da Inconel 718 solubilizada a 1050°C por 1h, evidenciando os grãos equiaxiais, maclas e (Nb,Ti)C na matriz [3].

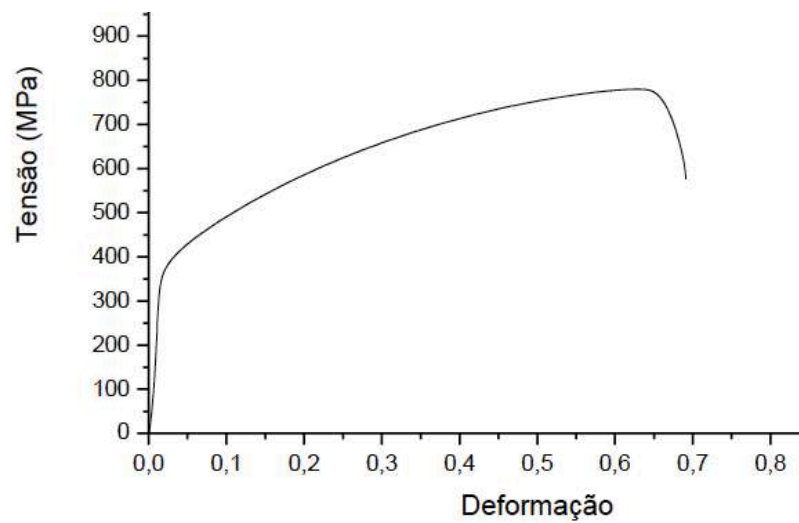


Figura 3-3 - Curva de tração da Inconel 718 solubilizada a 1050°C por 1h, na taxa de deformação (%) de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  [3].

### 3.3. Metalografia

A análise da microestrutura do material foi feita após os ensaios de tração. Nesta parte do trabalho foram utilizadas as microscopias eletrônicas de varredura de alta resolução (MEV-FEG) e de transmissão (MET). A preparação das amostras para a microscopia foi feita a partir do corte de uma seção longitudinal do corpo de prova, cuja face passou por lixamento com granulometrias de 220, 320, 600 e 1200 *mesh*, e polimento em pasta de diamante 1 e 5  $\mu\text{m}$ . O ataque metalográfico utilizado foi composto por uma solução de 15 ml ácido clorídrico, 10 ml de ácido nítrico, 10 ml de ácido acético e 5 ml de glicerina [3]. O procedimento consistiu em imergir a amostra por 30 a 60 segundos. Ainda, para a microscopia eletrônica de transmissão, foi utilizado o método *Focused Ion Beam* (FIB) para criar uma lamela da seção do material, próxima à região de fratura.

Com a microestrutura revelada, foi possível iniciar as análises para a caracterização das fases presentes, incluindo a identificação das espécies atômicas na região do contorno.

### 3.4. Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram conduzidos a quente, na máquina de tração universal da marca EMIC, modelo DL 10000, do laboratório de Propriedades Mecânicas da COPPE/UFRJ. A máquina continha um forno tubular acoplado, da marca Instron. Os corpos de prova submetidos a tração uniaxial estão representados em um desenho esquemático mostrado na Figura 3-4.

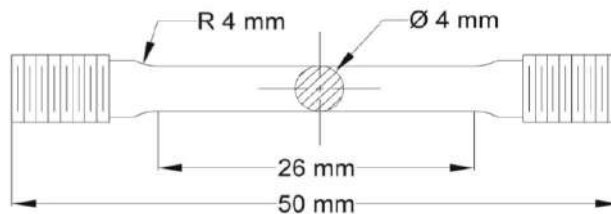


Figura 3-4 - Esquemática do CP cilíndrico de tração [3]

A temperatura de teste foi monitorada por um termopar próximo ao corpo de prova, fixado no objeto lançador que faz a inserção da amostra no interior do forno. O intervalo de temperaturas dos ensaios compreendeu de 550 a 925°C e as taxas de deformação impostas a  $3,2 \times 10^{-5}$ ,  $3,2 \times 10^{-4}$  e  $3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Estes ensaios foram realizados sob vácuo mecânico de  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar. A Figura 3-5 apresenta uma visão representativa dos componentes usados no ensaio de tração.

Com o objetivo de concluir sobre a influência do ambiente no fenômeno de oxidação, a partir dos ensaios anteriores foram escolhidas três condições para serem repetidas em menor vácuo, de  $1,5 \times 10^{-1}$  mbar, tal que a oferta de oxigênio fosse maior. Para os primeiros ensaios, portanto, uma bomba de vácuo mecânica foi conectada na máquina de tração. A pressão foi monitorada pelo sensor de vácuo. Para os últimos, um registro foi acoplado a bomba de vácuo para controlar a entrada de ar, aumentando assim a oferta de oxigênio (Figura 3-6). Os resultados obtidos permitiram estabelecer uma relação direta entre a disponibilidade de oxigênio do ambiente, temperatura de teste e o modo de fratura.

A Tabela 9 apresenta os ensaios de tração realizados no presente estudo, que estão hachurados, indicando todas as condições específicas de vácuo, taxa de deformação e temperatura. Cada ensaio foi realizado uma vez.

Tabela 9 – Ensaios mecânicos realizados nas respectivas temperaturas e taxas, nas duas condições de vácuo.

		Temperatura (°C)										
Vácuo (mbar)	$1,7 \times 10^{-2}$	Taxa ( $\text{s}^{-1}$ )	550	600	650	670	700	750	800	850	900	925
		$3,2 \times 10^{-5}$										
		$3,2 \times 10^{-4}$										
		$3,2 \times 10^{-3}$										
$1,5 \times 10^{-1}$	$3,2 \times 10^{-4}$											



Figura 3-5 - Esquema do forno utilizado no ensaio de tração e seus componentes [3].



Figura 3-6 - Bomba de vácuo com registro acoplado.



### 3.5. Cálculo da Energia de Ativação

Sabendo que o OAIC é um fenômeno termicamente ativado, a energia de ativação indicativa de sua manifestação foi calculada pelo método mais comum encontrado na literatura, que leva em consideração a taxa de deformação ( $\dot{\epsilon}$ ) em função da temperatura e utiliza a equação de Arrhenius. A Equação 2 mostra a relação matemática entre a taxa de deformação  $\dot{\epsilon}$ , a energia de ativação  $Q$ , a constante universal dos gases  $R$ , a temperatura medida em Kelvin  $T$  e um fator pré-exponencial  $A$ .

$$\dot{\epsilon} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Equação 2}$$

Será considerada a temperatura de início da manifestação do fenômeno específica para cada taxa de deformação aplicada aos ensaios de tração. Dessa maneira, é possível construir uma curva típica  $\log \dot{\epsilon}$  vs  $1/T$  representada por uma reta, na qual o coeficiente angular corresponde a  $-Q/R$ .

### 3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura simples, que permitiu a análise das superfícies de fratura, foi utilizado o equipamento JEOL-JSM, modelo 6460LV.

Para a microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), foi utilizado o equipamento VERSA 3D Dual Beam. Algumas análises também foram feitas no MEV TESCAN Vega 3. Todos os equipamentos são propriedades do Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE/UFRJ. Esta etapa teve como objetivos principais a geração de perfis de composição na região dos contornos, onde ocorre o OAIC, e realizar o mapeamento da região do contorno de amostras que evidenciassem o início e o fim do fenômeno. Para tanto, foi feito o corte longitudinal dos corpos de prova fraturados. Cada seção foi posicionada com a superfície apontando horizontalmente, embutida e lixada e polida até aproximadamente metade da espessura total. Por fim, passaram por uma

limpeza ultrassônica em banho de metanol. Os constituintes da microestrutura foram identificados pelo sistema de Espectroscopia de energia dispersiva (EDS EDAX EDS3) e os mapeamentos realizados na voltagem de aceleração de 20kV. O procedimento de preparação de amostra compreendeu as etapas definidas em 4.3.

### **3.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão**

Uma caracterização mais detalhada foi realizada através da microscopia eletrônica de transmissão, utilizando o microscópio TITAN 80-200 pertencente ao Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE/UFRJ. As amostras de área fina foram preparadas por FIB, com o objetivo de analisar a região próxima a superfície de fratura. O feixe de íons fez o desbaste da região de interesse e seu corte. O FIB foi escolhido com o objetivo de desbastar uma camada superficial da amostra para remover possíveis efeitos de impureza e produzir uma superfície uniforme. A amostra produzida foi, então, posicionada em um semicírculo de cobre para ser examinada, com a finalidade de determinar o perfil de composição na região do contorno de grão, por mapeamento.

### 3.8. Fluxograma

A Figura 3-7 a seguir apresenta o fluxograma das etapas realizadas neste estudo, incluindo parte do processamento, o tratamento térmico, os ensaios mecânicos, a análise fractográfica e a modelagem por Arrhenius.

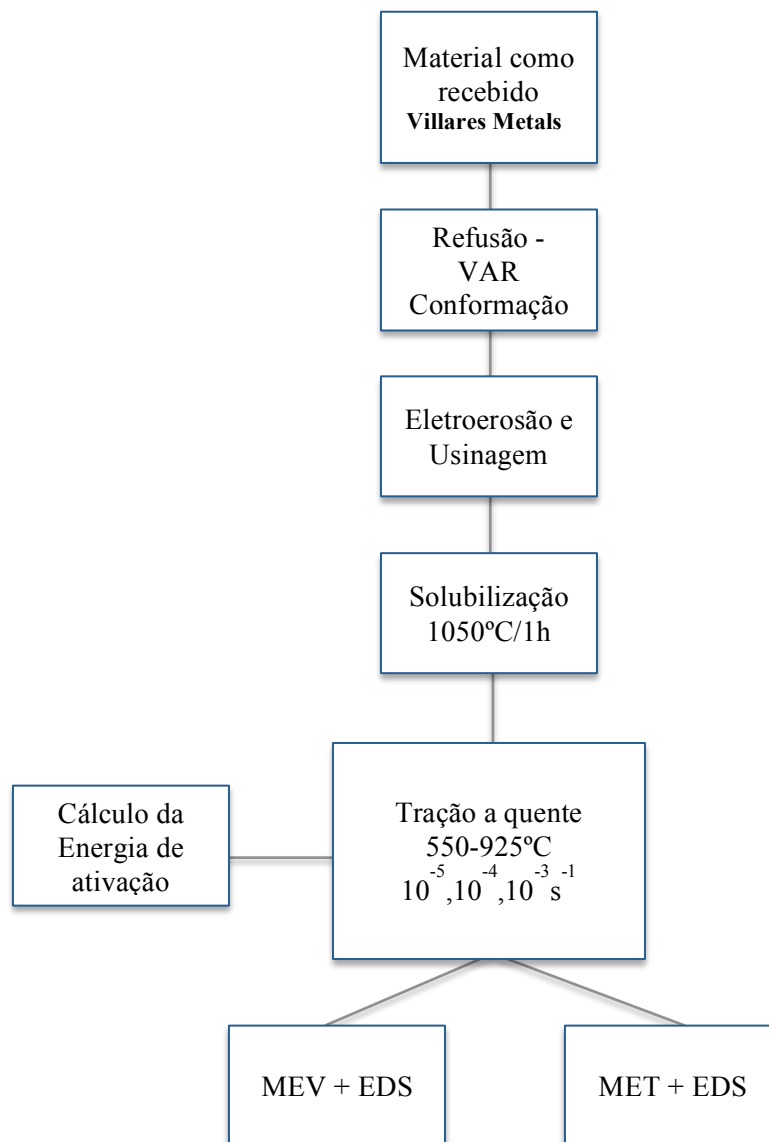


Figura 3-7 – Fluxograma das etapas realizadas no presente estudo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Ensaios mecânicos

#### 4.1.1. Ensaio de Tração sob vácuo de $1,7 \times 10^{-2}$ mbar

As Figura 4-1, Figura 4-2 e Figura 4-3 apresentam as curvas tensão-deformação obtidas para os ensaios de tração nas taxas de deformação de  $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ ,  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  e  $3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ . Todos os ensaios foram realizados sob vácuo de  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar. Cada temperatura foi ensaiada uma única vez, a exceção da temperatura de  $650^\circ\text{C}$  na taxa de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ , que apresenta a média de dois ensaios.

Para avaliar quantitativamente as propriedades encontradas a partir destes ensaios, parâmetros de ductilidade (alongação máxima) e resistência mecânica (limite de escoamento) foram extraídos. Esses valores estão listados na Tabela 10, Tabela 11 e Tabela 12 a seguir para as três taxas de deformação utilizadas. As Tabelas foram construídas a partir dos resultados dos experimentos deste estudo e de resultados complementares de [3]. Já os gráficos da Figura 4-4, Figura 4-5 e Figura 4-7 apresentam a dependência desses parâmetros com a temperatura.

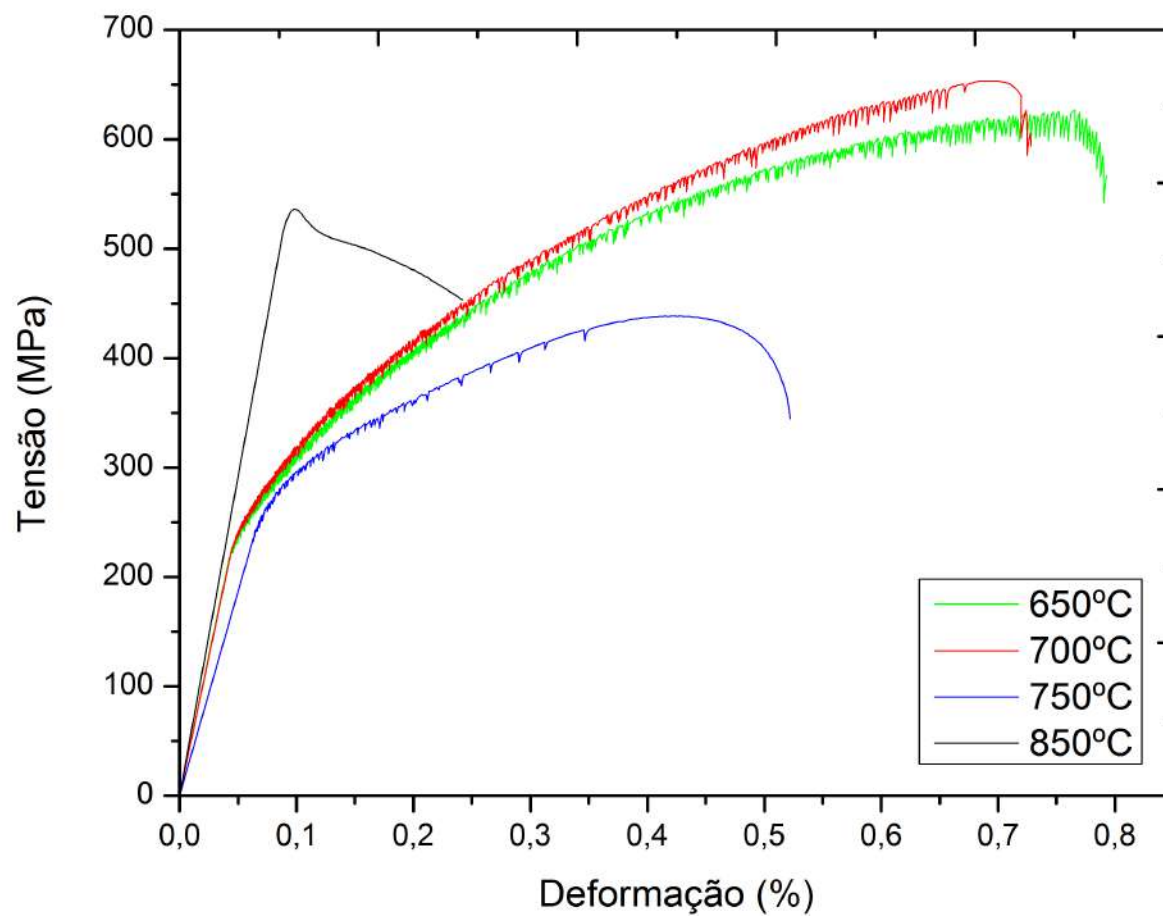


Figura 4-1 – Curvas tensão vs. deformação dos ensaios realizados na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  a 650, 700, 750 e 850°C.

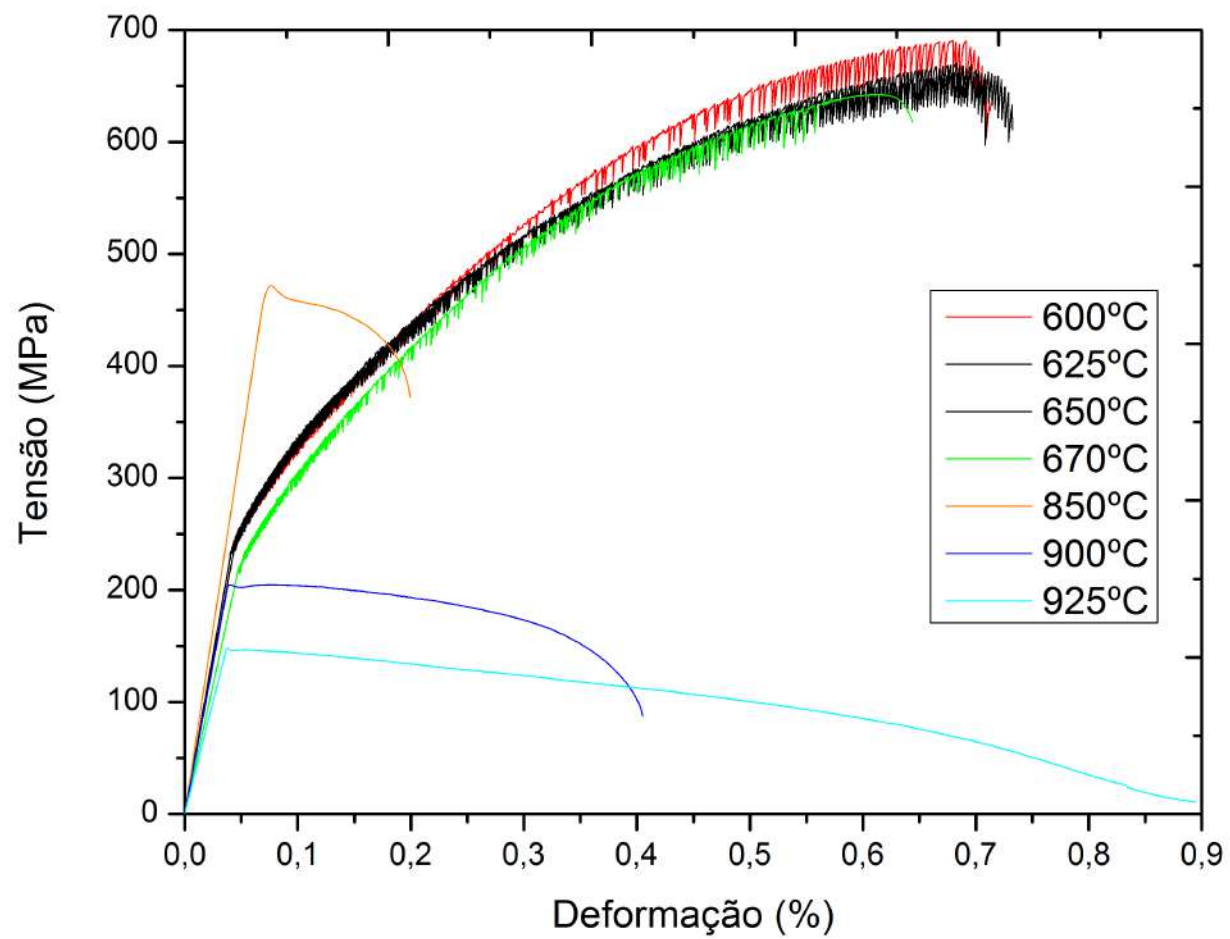


Figura 4-2 - Curvas tensão vs. deformação dos ensaios realizados na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , a 600, 625, 650, 670, 850, 900 e 925°C

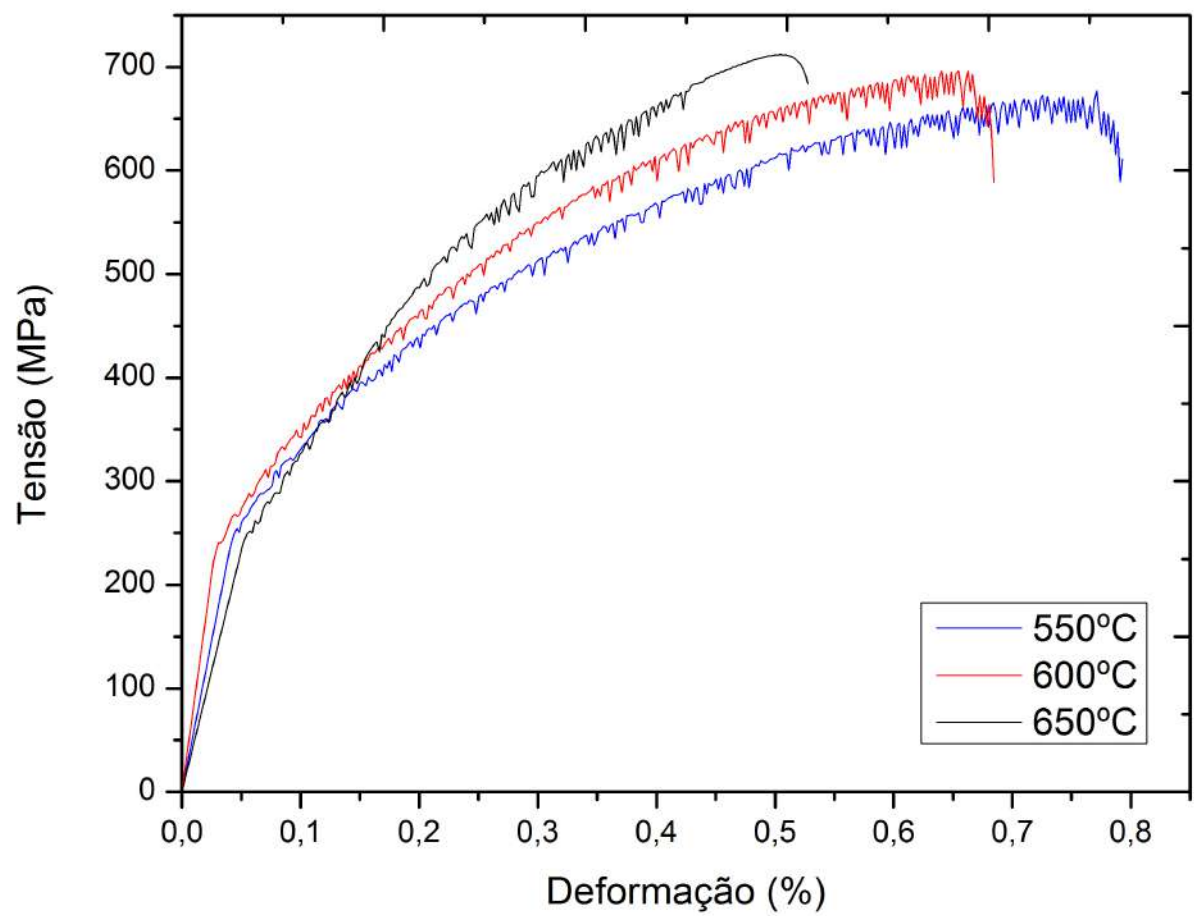


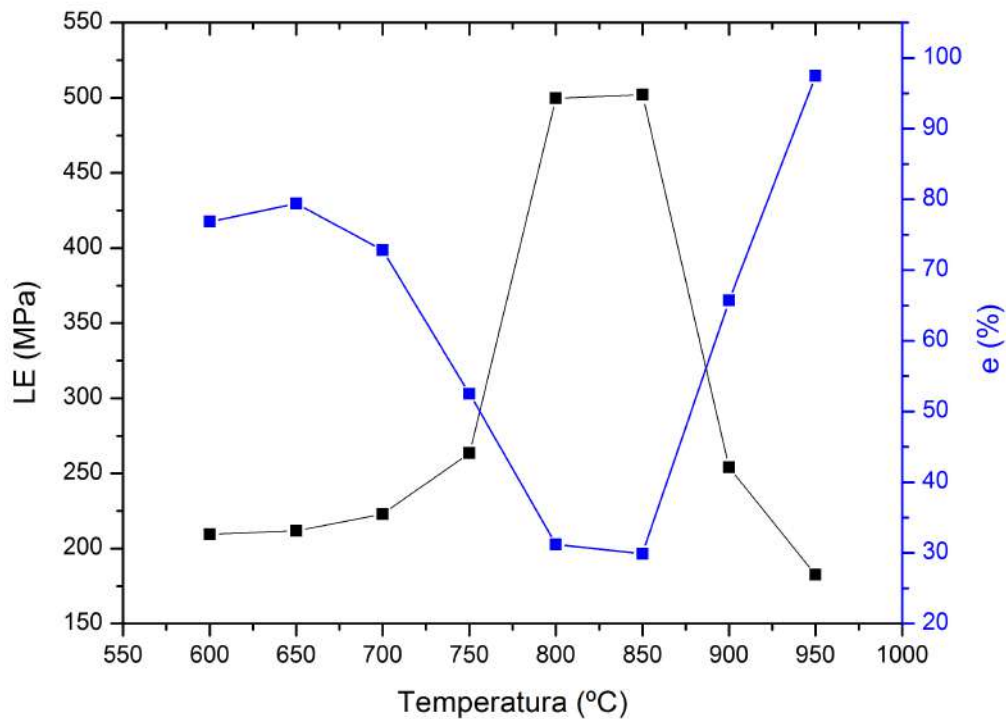
Figura 4-3 - Curvas tensão vs. deformação dos ensaios realizados na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ , a 550, 600 e 650°C.

A primeira combinação de resultados dos ensaios realizados na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  (Tabela 10 e Figura 4-4) mostra um mínimo de ductilidade associado a um pico de resistência nas temperaturas intermediárias do intervalo considerado. A significativa variação nas propriedades indica a concomitância de diferentes fenômenos atuando nessa faixa de temperaturas. Estes são o envelhecimento dinâmico (ED ou DSA), a precipitação que ocorre dinamicamente, que contribuem para o aumento da resistência e comprometem a ductilidade, e o OAIC, que afeta sobretudo a ductilidade. A manifestação do envelhecimento dinâmico de 200 a 800°C foi reportada em outros trabalhos [3,5]. Já a precipitação dinâmica das fases  $\gamma'$  e  $\gamma''$  é reportada por [3,29]. A ocorrência do OAIC será discutida mais a frente.

**Tabela 10 - Parâmetros de resistência e ductilidade dos ensaios a taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ .**

<b>Taxa de deformação <math>3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}</math></b>			
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Limite de Escoamento (MPa)</b>	<b>Elongação máxima (%)</b>	<b>Tempo de ensaio (min)</b>
<b>600</b>	209,45	76,85	-
<b>650</b>	211,73	79,40	4,12
<b>700</b>	223,01	72,80	3,76
<b>750</b>	263,47	52,51	2,53
<b>800</b>	499,75	31,20	-
<b>850</b>	501,92	29,89	1,7
<b>900</b>	253,89	65,71	-
<b>950</b>	182,60	97,47	-





**Figura 4-4 - Variação do limite de escoamento e ductilidade com a temperatura, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Há uma faixa de temperaturas entre 750°C e 900°C que combina mínimo de ductilidade e máximo do limite de resistência onde predomina o fenômeno OAIC.**

Observando a Figura 4-4, com a temperatura, nota-se que os valores do limite de escoamento e a elongação se cruzam no gráfico em duas temperaturas aproximadamente, 750°C e 900°C. Assim, essas foram consideradas, em princípio, potenciais temperaturas de transição do OAIC para essa taxa de deformação, que posteriormente foram confirmadas com a análise fractográfica no item 4.2.1. Estas também são temperaturas em que há precipitação das fases  $\gamma'$  e  $\gamma''$  [3].

A segunda combinação de resultados dos ensaios realizados na taxa de deformação de  $3,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (Tabela 11 e Figura 4-5) apresenta comportamento semelhante. A Figura 4-5 mostra o gráfico típico encontrado para a liga solubilizada no intervalo de temperaturas de 600 a 925°C. Neste caso, a redução da taxa de deformação representa mais tempo para manifestação do fenômeno OAIC, o que faz, consequentemente, com que sua temperatura de início seja inferior ao caso anterior. Dessa forma, as temperaturas

de transição para esta taxa foram próximas a 700°C e 900°C, sendo posteriormente definidas como 650°C e 900°C pela análise fractográfica no item 4.2.2.

Mais uma vez, levando em conta os dados da literatura, pode-se assumir na curva da Figura 4-5 a presença do envelhecimento dinâmico até 750°C e o início da precipitação a partir de 700°C [3]. Dessa forma, até 650°C, apenas o primeiro influencia nas propriedades mecânicas observadas. Após o início do intervalo do OAIC, o efeito do ED torna-se discreto, enquanto predominam a redução de ductilidade associado ao OAIC e aumento de resistência em função do início da precipitação referida como dinâmica, pois ocorre durante a deformação, ainda que não se observem os precipitados por microscopia. O máximo de resistência ocorre sob a influência da máxima cinética de precipitação, ao mesmo tempo que o OAIC se manifesta de maneira mais marcante através do mínimo de ductilidade. Na segunda transição das propriedades, o OAIC tem fim e há somente a precipitação das fases influenciando nas propriedades mecânicas. Neste caso, fases coalescidas e a presença de  $\delta$  reduzem a resistência mecânica. Esta explicação pode ser melhor visualizada pela Figura 4-6.

Tabela 11 - Parâmetros de resistência e ductilidade dos ensaios a taxa de deformação  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ .

Taxa de deformação $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$			
Temperatura (°C)	Limite de Escoamento (MPa)	Elongação máxima (%)	Tempo de ensaio (min)
600	236,43	71,39	37,41
625	231,28	71,12	38,47
650	229,09	73,35	37,62
670	207,88	64,97	34,26
700	320,77	41,56	-
750	525,55	17,53	-
800	559,44	19,59	-
850	448,95	20,38	11,84
900	202,49	40,81	21,59
925	148,39	99,95	53,92

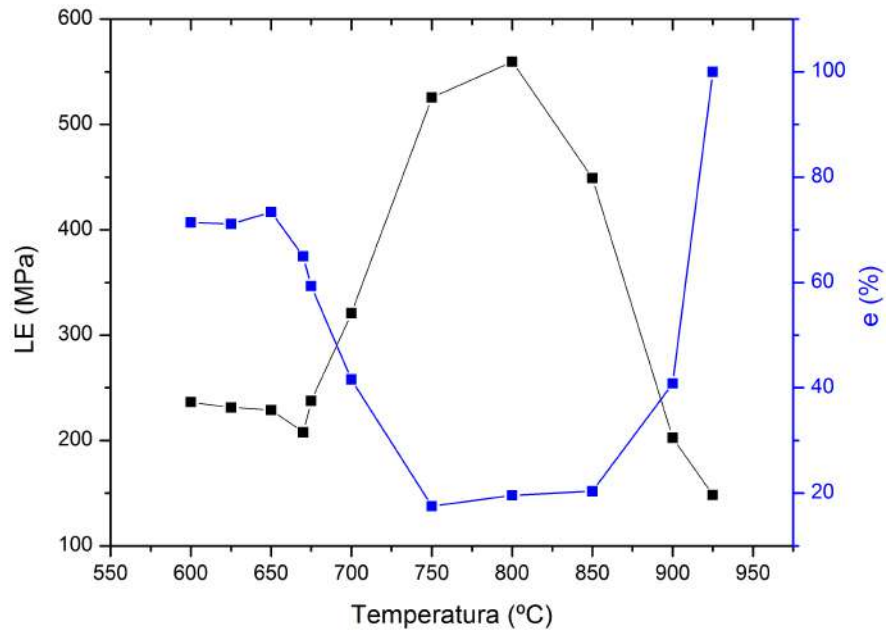


Figura 4-5 - Variação do limite de escoamento e ductilidade com a temperatura, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . Há uma faixa de temperaturas entre 700°C e 900°C que combina mínimo de ductilidade e máximo do limite de resistência em que predomina o fenômeno OAIC.

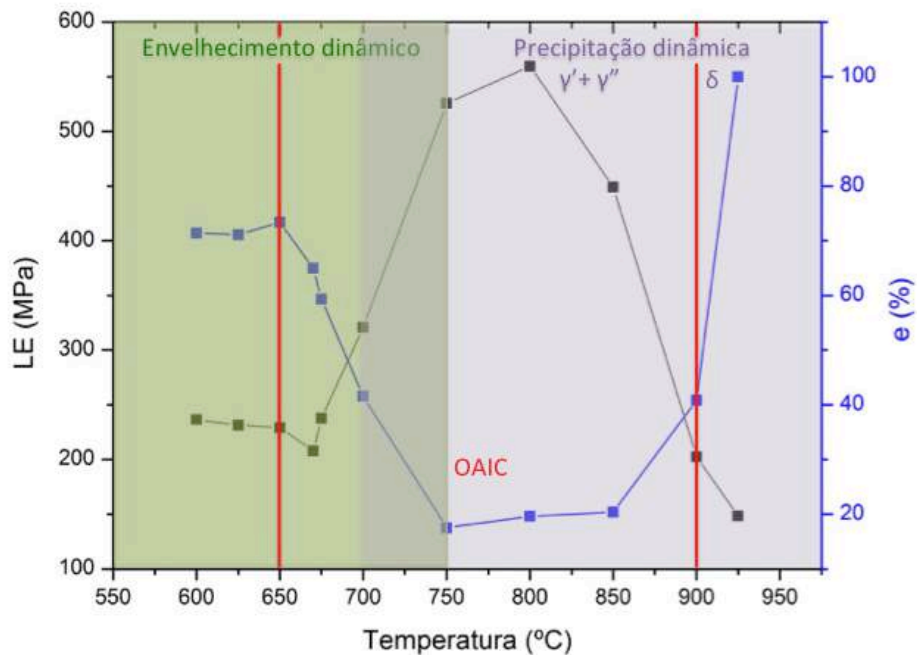


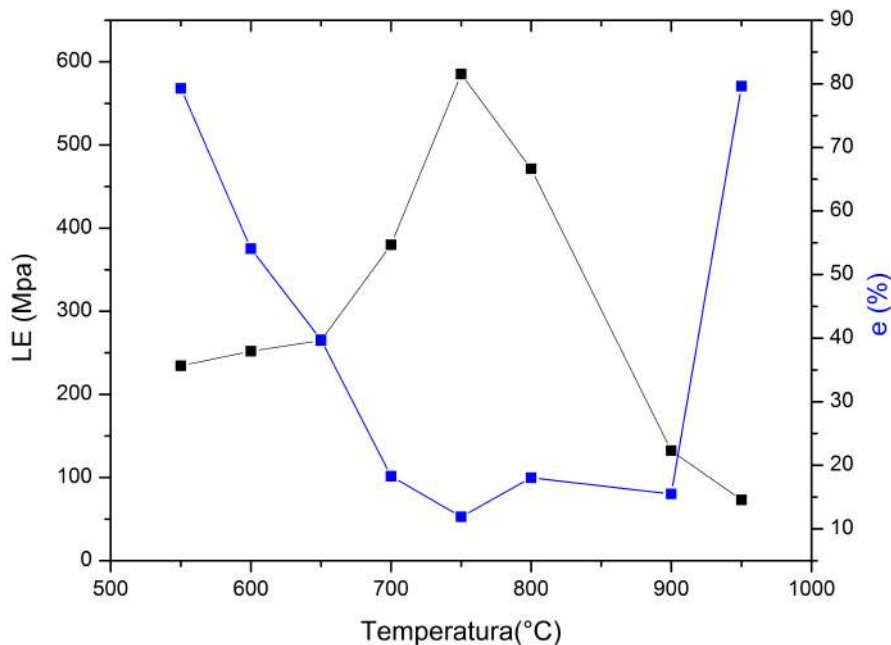
Figura 4-6 - Variação do limite de escoamento e ductilidade com a temperatura, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ , com a identificação da faixa de temperatura dos fenômenos de envelhecimento dinâmico (ED), OAIC e precipitação que ocorreu durante o ensaio.

Já na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ , que apresenta o mesmo comportamento, o fenômeno OAIC manifesta-se em temperatura ligeiramente inferior, segundo a mesma observação dos parâmetros de propriedades mecânicas (Tabela 12 e Figura 4-7). Pela observação das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração, o início do OAIC nessa taxa de deformação foi definida em 600°C, no item 4.2.3. O envelhecimento dinâmico para esta condição estende-se até 700°C, enquanto a 650°C já há precipitação dinâmica de  $\gamma'$  e  $\gamma''$  [3].

Vale ressaltar que, para todas as taxas, a partir de 900°C há recuperação da ductilidade da liga, indicando que o fim do OAIC independe da taxa de deformação. Da taxa mais rápida para a mais lenta, foi constatada queda na temperatura de fim do ED e na temperatura de início do OAIC.

**Tabela 12 - Parâmetros de resistência e ductilidade dos ensaios a taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ .**

<b>Taxa de deformação <math>3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}</math></b>			
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Limite de Escoamento (MPa)</b>	<b>Elongação máxima (%)</b>	<b>Tempo de ensaio (s)</b>
<b>550</b>	234,48	79,29	401
<b>600</b>	251,90	54,06	343
<b>650</b>	264,73	39,74	253
<b>700</b>	380,02	18,28	-
<b>750</b>	585,38	11,89	-
<b>800</b>	471,36	18,03	-
<b>900</b>	132,21	15,49	-
<b>950</b>	73,12	79,63	-



**Figura 4-7 - Variação do limite de escoamento e ductilidade com a temperatura, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Há uma faixa de temperaturas entre 600°C e 900°C que combina mínimo de ductilidade e máximo do limite de resistência em que predomina o fenômeno OAIC.**

#### **4.1.2. Ensaios de Tração sob vácuo de $1,5 \times 10^{-1}$ mbar**

As condições de temperatura e taxa de deformação de 650°C/ $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (1), 850°C/ $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (2) e 900°C/ $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (3) foram escolhidas para estudar a influência da oferta de oxigênio no fenômeno observado, por representarem temperaturas aproximadas de início, meio e fim do OAIC na taxa de deformação intermediária. Nestes ensaios, o vácuo mecânico foi controlado em  $1,5 \times 10^{-1}$  mbar. A nova condição de ensaio apresentou aproximadamente 9 vezes mais mols de átomo de oxigênio por unidade de volume ( $n/V$ ). Esta estimativa foi feita através da Equação de estado do gás ideal  $PV=nRT$ , tal que a razão  $n/V$  foi calculada para cada temperatura nas duas condições de vácuo.

Para a condição (1), o tempo de ensaio foi monitorado e não apresentou mudança significativa em relação aos ensaios da mesma condição em vácuo de  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar. Sua

curva de tração está apresentada na Figura 4-8. Pela Tabela 13, pode-se observar que os valores são muito próximos, indicando que a oferta de oxigênio, nesta condição, não alterou a temperatura sugerida de início do OAIC.

Para a condição (2), a curva de tração é apresentada na Figura 4-9. Foi observada uma pequena mudança nos parâmetros, como mostra a Tabela 14. O aumento da elongação máxima indica que não houve aumento na fragilidade com o aumento da disponibilidade de oxigênio.

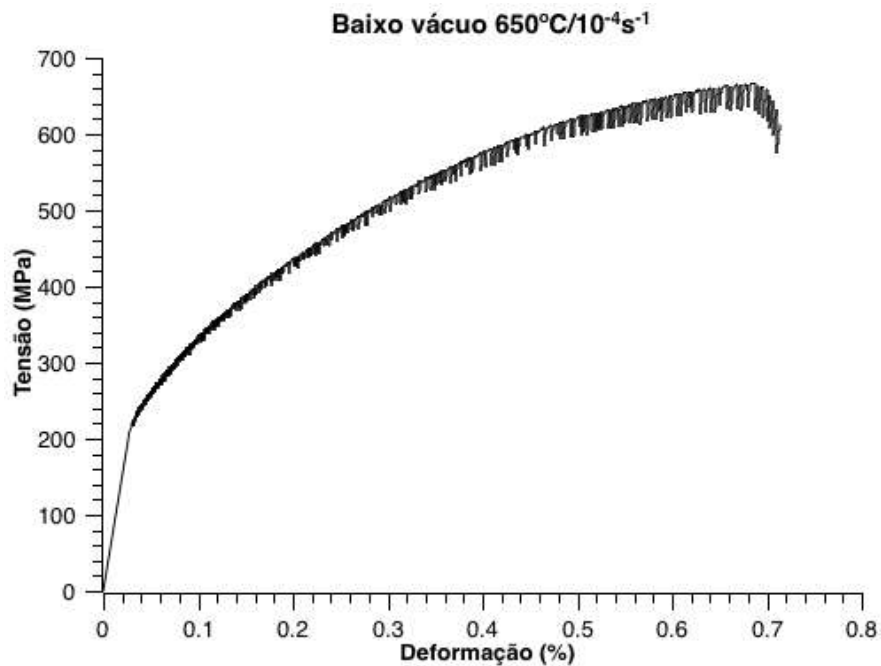


Figura 4-8 - Curva tensão vs. deformação na condição (1) a 650°C, na taxa de deformação a  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ , em vácuo de  $1,5 \times 10^{-1} \text{mbar}$ .

Tabela 13 - Comparação dos parâmetros das curvas de tração a 650°C, na taxa de deformação  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ .

<b>Ensaio a 650°C / <math>3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}</math></b>		
<b>Vácuo (mbar)</b>	<b>Limite de Escoamento (MPa)</b>	<b>Elongação máxima (%)</b>
$1,7 \times 10^{-2}$	229,09	73,35
$1,5 \times 10^{-1}$	212,24	71,41

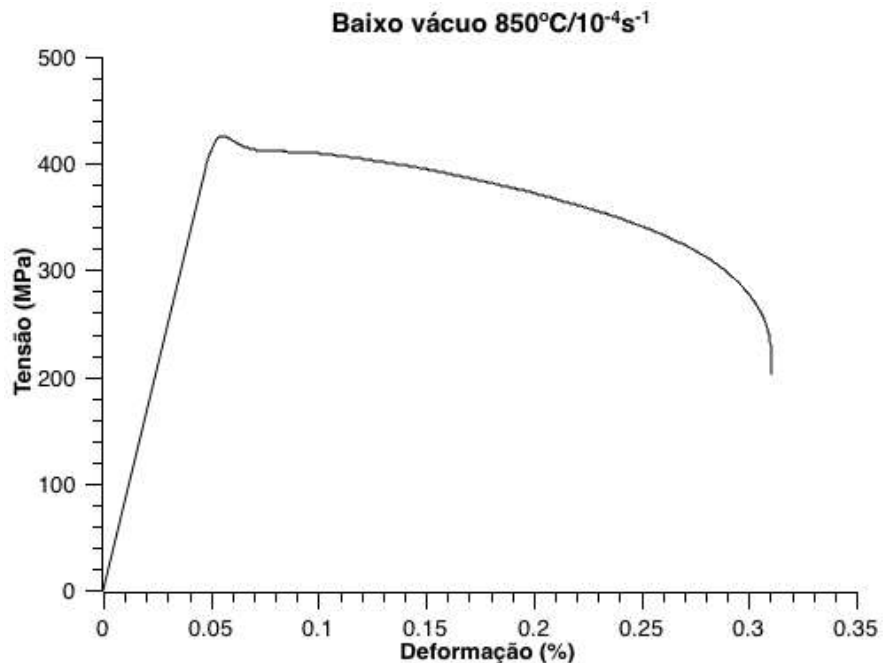


Figura 4-9 - Curva tensão vs. deformação na condição (2) a 850°C, na taxa de deformação a  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ , em vácuo de  $1,5 \times 10^{-1}$  mbar.

Tabela 14 - Comparação dos parâmetros das curvas de tração a 850°C, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ .

<b>Ensaio a 850°C / <math>3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}</math></b>		
<b>Vácuo (mbar)</b>	<b>Limite de Escoamento (MPa)</b>	<b>Elongação máxima (%)</b>
<b><math>1,7 \times 10^{-2}</math></b>	448,95	20,38
<b><math>1,5 \times 10^{-1}</math></b>	396,89	31,09

Por fim, para a condição (3), a curva de tração é apresentada na Figura 4-10. Foi observada uma mudança mais pronunciada no parâmetro de ductilidade, como mostra a Tabela 15. Enquanto não houve aumento na fragilidade com o aumento da disponibilidade de oxigênio, com o aumento da temperatura de ensaio, a ductilidade mostrou aumento, o que necessita de investigações futuras.

A Figura 4-11 apresenta um comparativo das curvas de tração para as condições de vácuo de  $1,7 \times 10^{-2}$  e  $1,5 \times 10^{-1}$  mbar (curvas O<sub>2</sub>) para as temperaturas consideradas, ilustrando o que foi discutido sobre as tabelas anteriores.

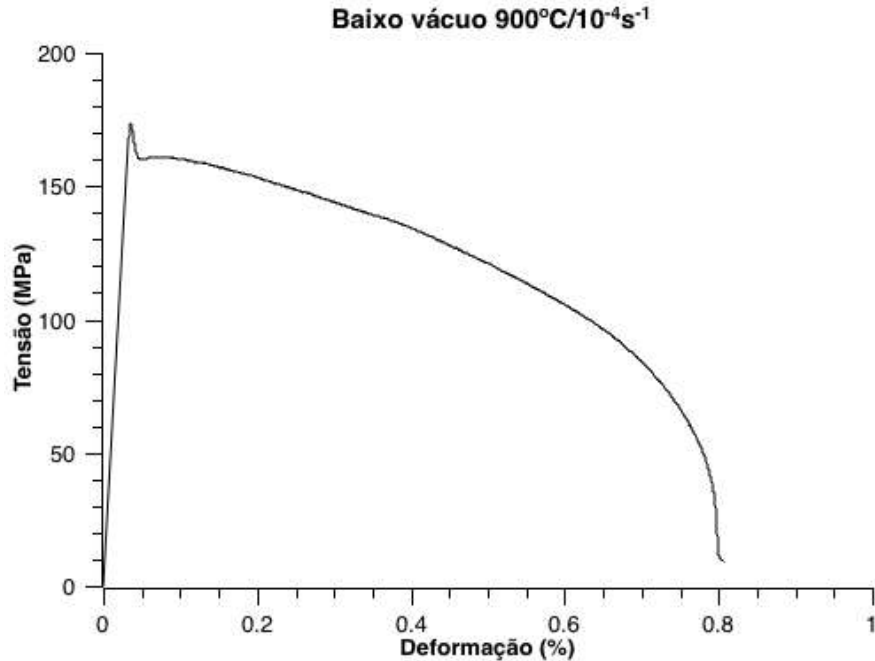


Figura 4-10 - Curva tensão vs. deformação na condição (3) a 900°C, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , em vácuo de  $1,5 \times 10^{-1}$  mbar.

Tabela 15 - Comparação dos parâmetros das curvas de tração a 900°C, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Ensaio a 900°C / $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$		
Vácuo (mbar)	Limite de Escoamento (MPa)	Elongação máxima (%)
$1,7 \times 10^{-2}$	202,49	40,81
$1,5 \times 10^{-1}$	165,89	80,55



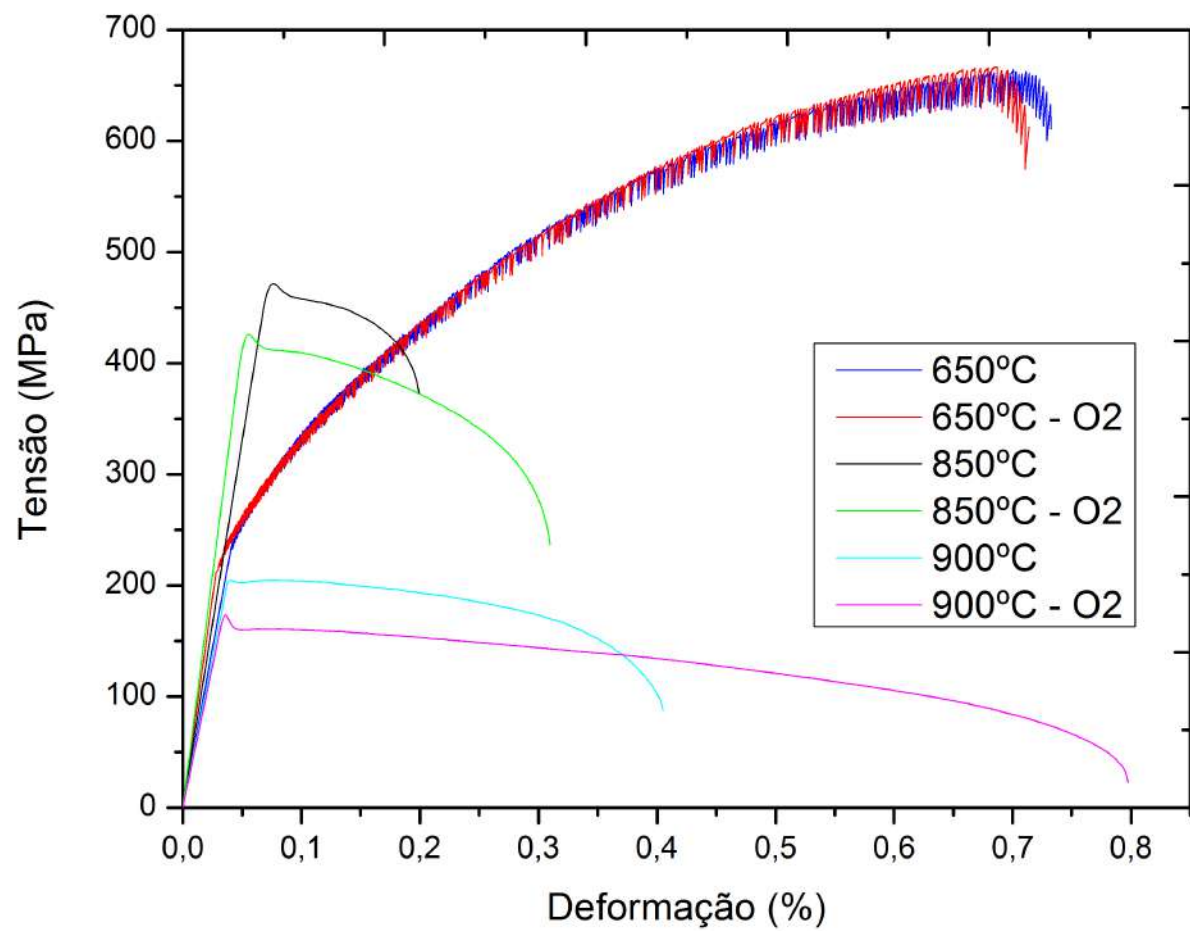


Figura 4-11 - Curvas tensão vs. deformação comparativas entre os ensaios de vácuo a  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar e  $1,5 \times 10^{-1}$  mbar (legenda O<sub>2</sub>), na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . As curvas indicam que o aumento da disponibilidade de oxigênio não afetou a fragilidade do material.

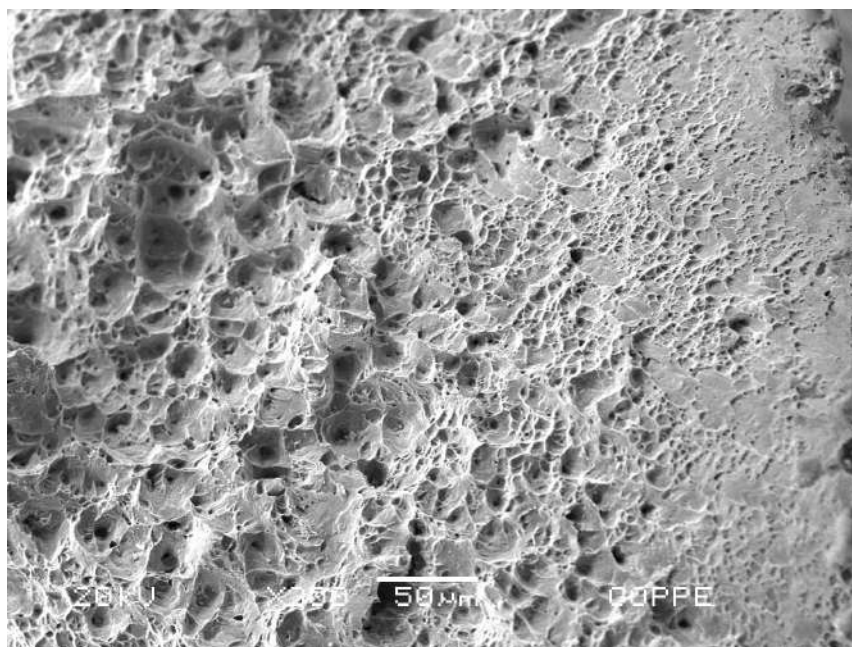
## 4.2. Microscopia eletrônica de varredura

Imagens de MEV foram obtidas para avaliar as superfícies de fratura em todas as condições mencionadas, com o objetivo de relacioná-las com os ensaios mecânicos. Na superfície de fratura resultante do ensaio de tração a quente podem-se encontrar evidências de fratura dúctil, como *dimples* e superfície irregular evidenciando a deformação plástica, ou de fratura frágil, como superfície lisa e facetas dos grãos para o caso intergranular. Esses últimos aspectos mostram o início da fratura frágil intergranular assistida por oxidação, como será apresentado adiante. Em alguns casos, em ligas endurecíveis por precipitação, a coalescência de vazios pode ocorrer sobre ou adjacente aos contornos de grão. Isso seria consequência da nucleação de vazios em precipitados localizados nos contornos, gerando uma fratura intergranular em que se observam *dimples* (*dimpled intergranular fracture*) [61,62].

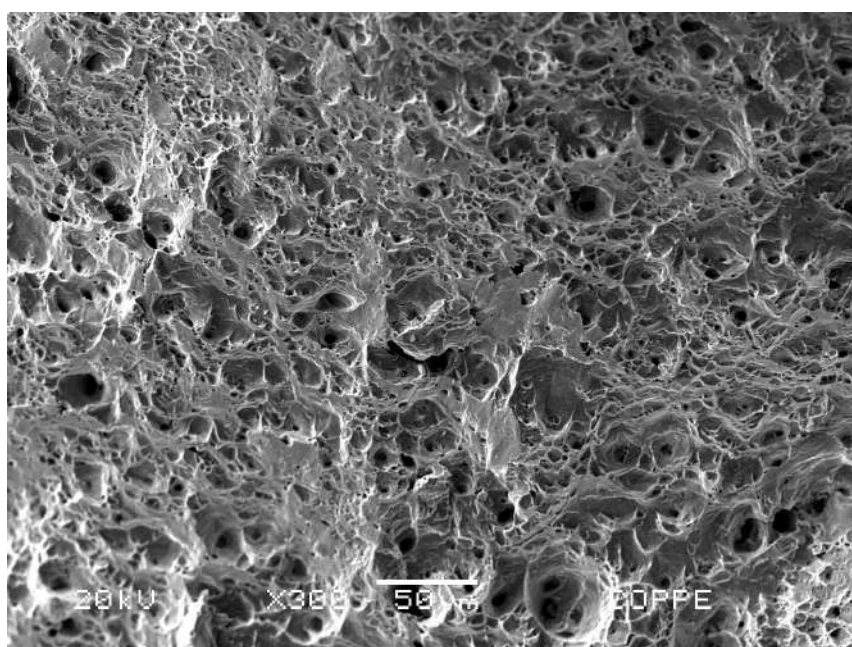
Com a temperatura, o material passou por uma transição da fratura completamente dúctil, esperada para a estrutura cfc, para apresentar fratura intergranular nas bordas progressivamente, até atingir o mínimo de ductilidade ou 100% de fratura frágil. A partir de 900°C, no entanto, o material mostrou recuperação da ductilidade.

### 4.2.1. Taxa de deformação de $3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$

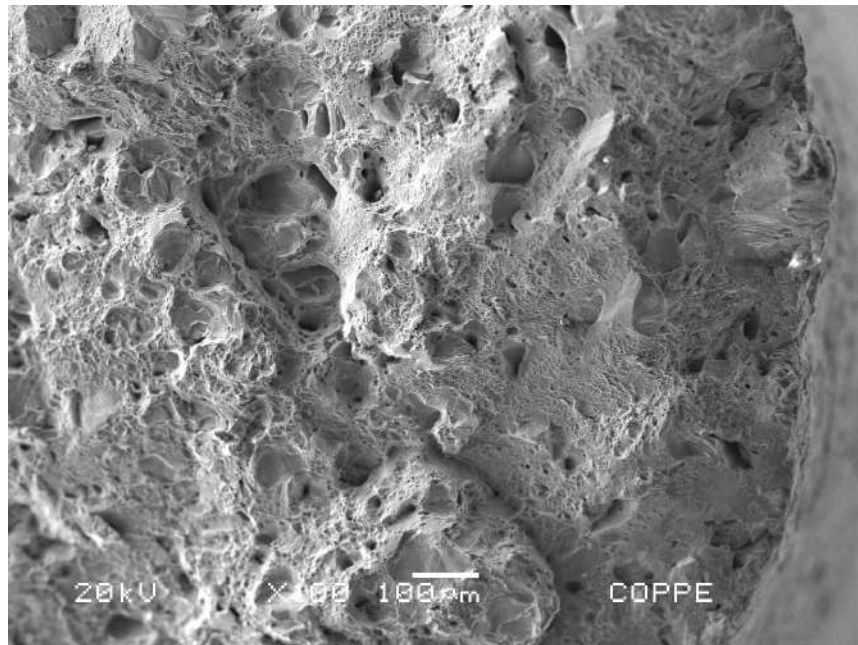
Na taxa de  $3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ , a superfície de fratura dos corpos de prova considerados neste estudo foram a 650, 700, 750 e 850°C. A Figura 4-12 e a Figura 4-13 mostram fraturas dúcteis típicas, a primeira com *dimples dual-size*, que é comum em materiais com dupla distribuição de partículas como carbetos. A formação de *dimples* de tamanho maior pode ser relacionada a fratura de partículas frágeis e a decoesão matriz-partícula [63]. Já as Figura 4-14 e Figura 4-15 apresentaram indícios de fratura frágil, como a identificação de grãos e suas facetas na superfície. Nota-se que o aspecto frágil aumentou com a temperatura de ensaio e que a partir de 750°C, então, houve evidência de OAIC. Assim, essa observação confirma a temperatura de 750°C como início do fenômeno.



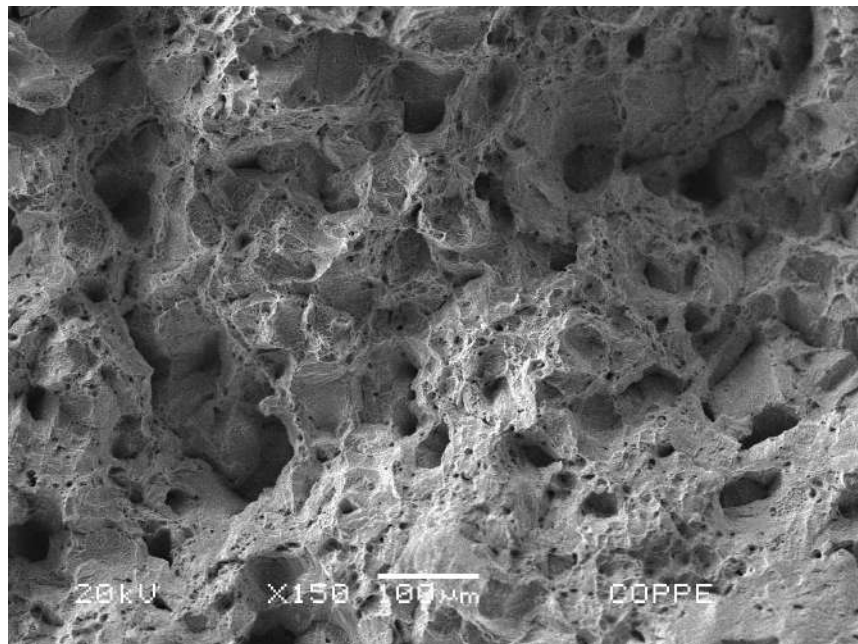
**Figura 4-12 – MEV da Inconel solubilizada, ensaiada a 650°C na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ . Fratura se apresenta dúctil pela presença de *dimples*. Aumento nominal de 300x.**



**Figura 4-13 - MEV da Inconel solubilizada, ensaiada a 700°C na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ . A fratura também se apresenta dúctil pela presença de *dimples*. Aumento nominal de 300x.**



**Figura 4-14 - MEV da Inconel solubilizada, ensaiada a 750°C na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ . Fratura passa a apresentar indícios de fratura intergranular com o reconhecimento de algumas faces de grãos. Aumento nominal de 100x.**



**Figura 4-15 - MEV da Inconel solubilizada, ensaiada a 850°C na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ . Para essa temperatura, a fratura apresentou regiões próximas ao aspecto intergranular. Aumento nominal de 100x.**

#### 4.2.2. Taxa de deformação de $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$

Na taxa de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ , as superfícies de fratura dos corpos de prova considerados neste estudo foram a 600, 625, 650, 670, 850, 900 e 925°C. As micrografia para 700°C também será apresentada [3]. Já a amostra tracionada a 925°C resultou em uma seção do corte transversal no formato de agulha e, portanto, extremamente dúctil. Por isso, não foi possível observar detalhes de sua superfície neste ponto.

Da Figura 4-16 a Figura 4-23 são apresentadas as superfícies de fratura dos ensaios de 600 a 900°C da taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . A 600°C (Figura 4-16) e 625°C (Figura 4-17) nota-se a fratura dúctil, com os *dimples* característicos, com dupla distribuição de tamanho. Embora a primeira micrografia de 650°C (Figura 4-18) mostre as mesmas características anteriores, a Figura 4-19 evidencia a fratura intergranular se iniciando nos extremos desta mesma amostra. Isto corrobora o comportamento encontrado em [3] na transição do modo de fratura, que começa de fora para dentro do diâmetro do corpo de prova. O mesmo é observado na Figura 4-20, a 670°C. Assim, a temperatura de transição para esta taxa, por fim, foi considerada 650°C.

A partir do resultado do ensaio a 700°C (Figura 4-21), no entanto, já é possível identificar a morfologia dos grãos nas regiões centrais da amostra, como relatado na literatura [3]. A Figura 4-22 mostra a superfície de fratura do material ensaiado a 850°C, com 100% de fratura intergranular. A topologia de *dimples* microscópicos nas facetas dos grãos foi relatada por [62] em aumentos grandes. No entanto, em um aumento de 300x já foi possível observar tal característica. O autor cita como circunstância desse tipo de fratura a nucleação de vazios nos precipitados dos contornos de grão, em ligas endurecíveis por precipitação contendo precipitados grandes nos contornos, como pode ser o caso dos carbeto MC primários.

A temperatura de 900°C indica a recuperação da ductilidade da liga, que perde a característica de facetas bem definidas e ganha aspecto predominante de microcavidades (Figura 4-23). Isso se reflete mais claramente na avaliação das propriedades mecânicas.

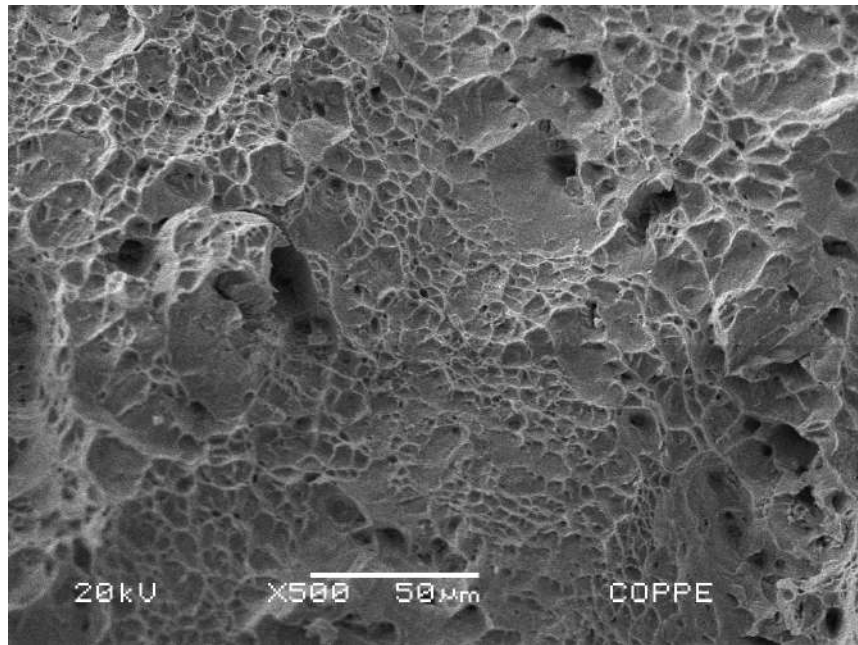


Figura 4-16 - MEV da Inconel solubilizada, ensaiada a 600°C na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . A fratura é dúctil com *dimples* característicos. Aumento nominal de 500x.

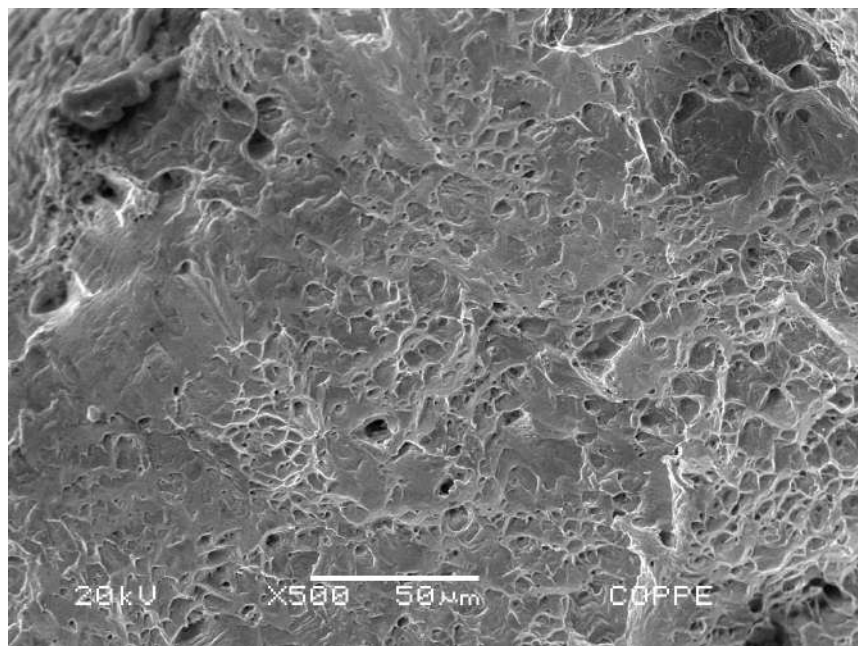


Figura 4-17 - MEV da Inconel solubilizada, ensaiada a 625°C na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . A fratura ainda é dúctil com *dimples* característicos. Aumento nominal de 500x.

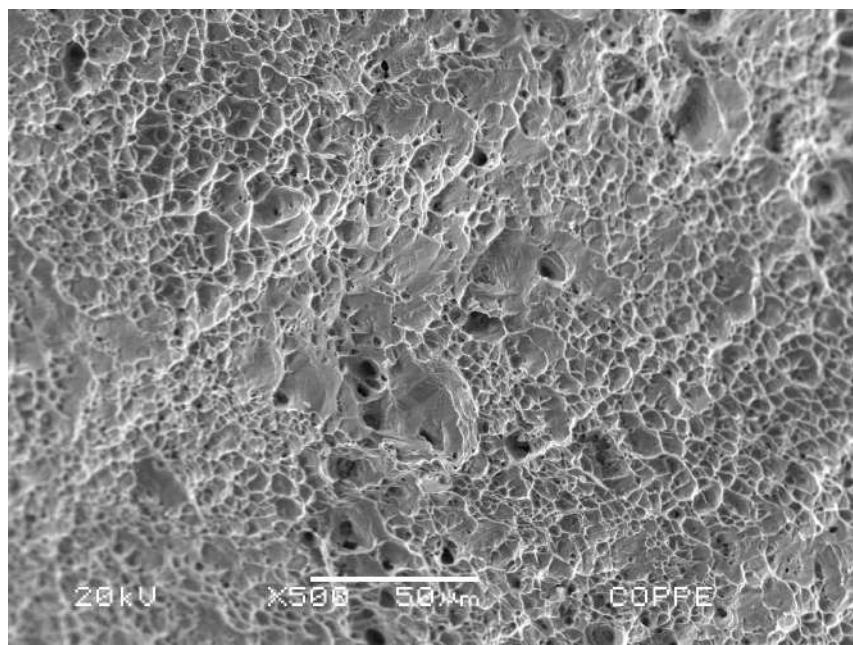


Figura 4-18 - MEV da Inconel solubilizada, ensaiada a 650°C na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Centro do corpo de prova, mostrando o aspecto dúctil de *dimples* característicos. Aumento nominal de 500x.

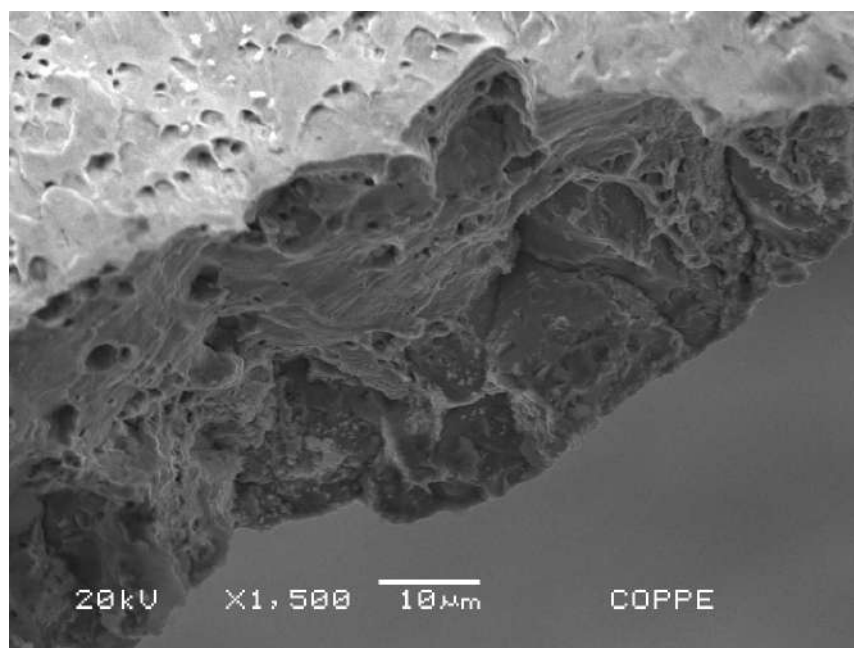
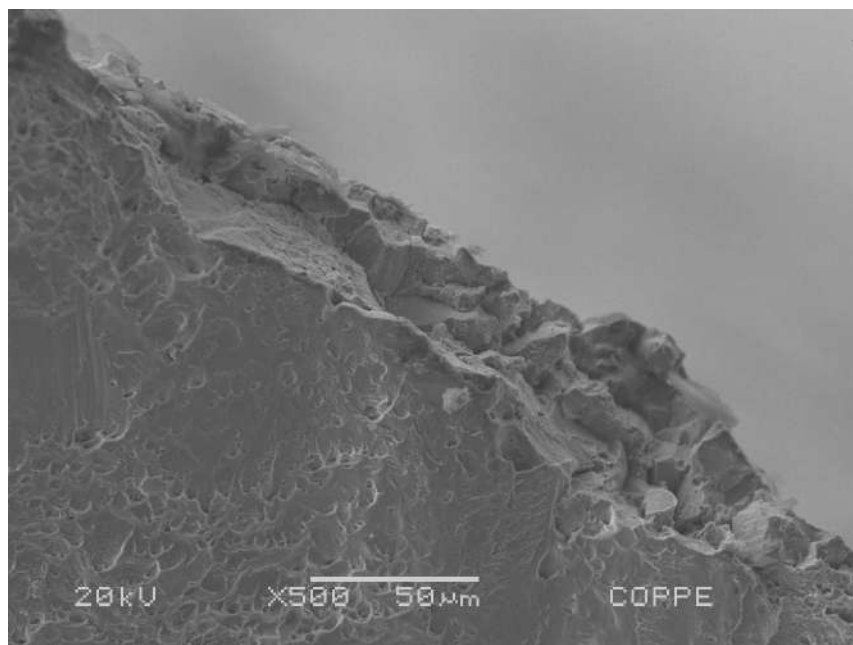
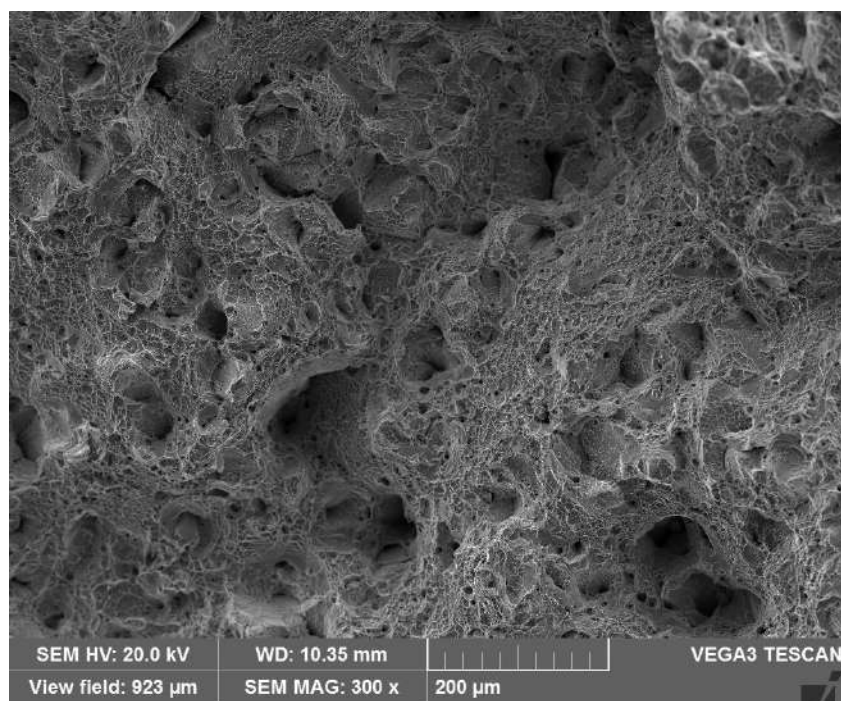


Figura 4-19 - MEV da Inconel solubilizada, ensaiada a 650°C na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Fratura frágil nas bordas. Aumento nominal de 1500x.



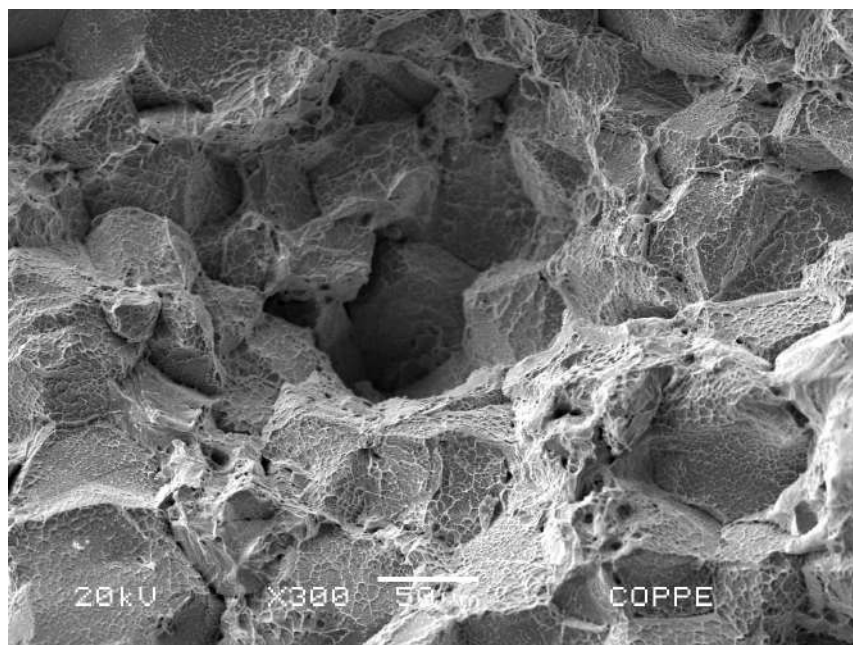


**Figura 4-20 - MEV da Inconel solubilizada, ensaiada a 670°C na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . Assim como a 650°C, apresenta fratura frágil nas bordas do cp. Aumento nominal de 500x.**

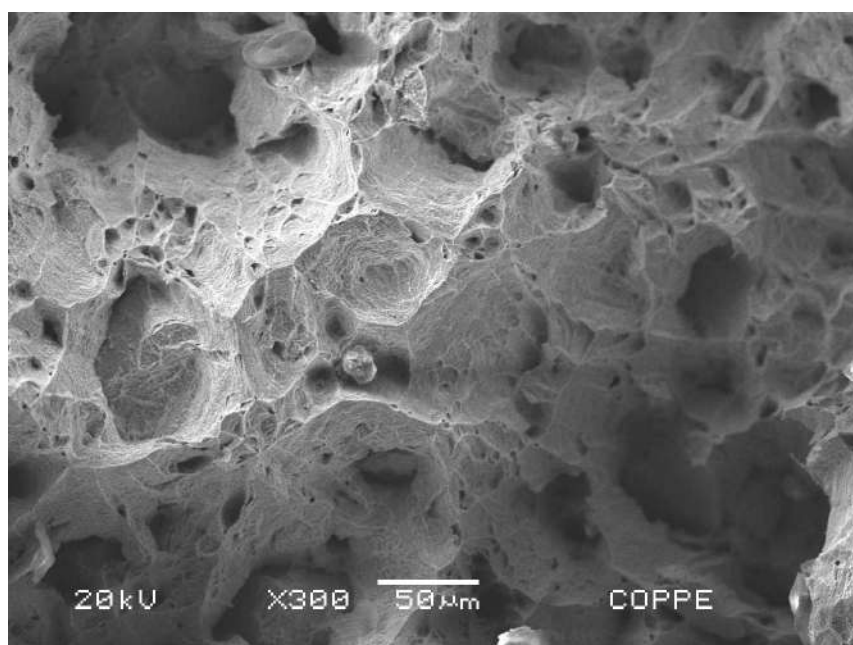


**Figura 4-21 - MEV da Inconel solubilizada, ensaiada a 700°C na taxa i de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . A superfície mostra evidências de fratura intergranular no interior do cp. Aumento nominal de 300x.**





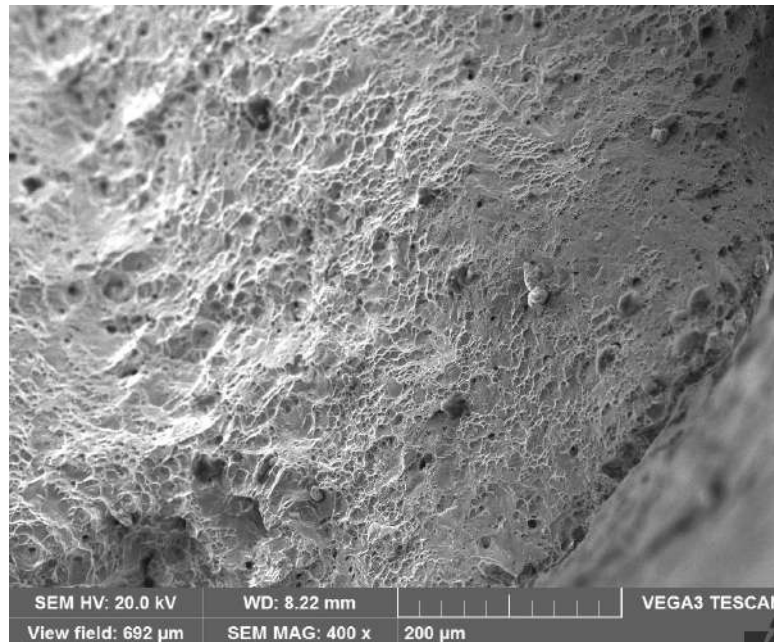
**Figura 4-22 - MEV da Inconel solubilizada, ensaiada a 850°C na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . A fratura nesta temperatura é 100% intergranular. Aumento nominal de 300x.**



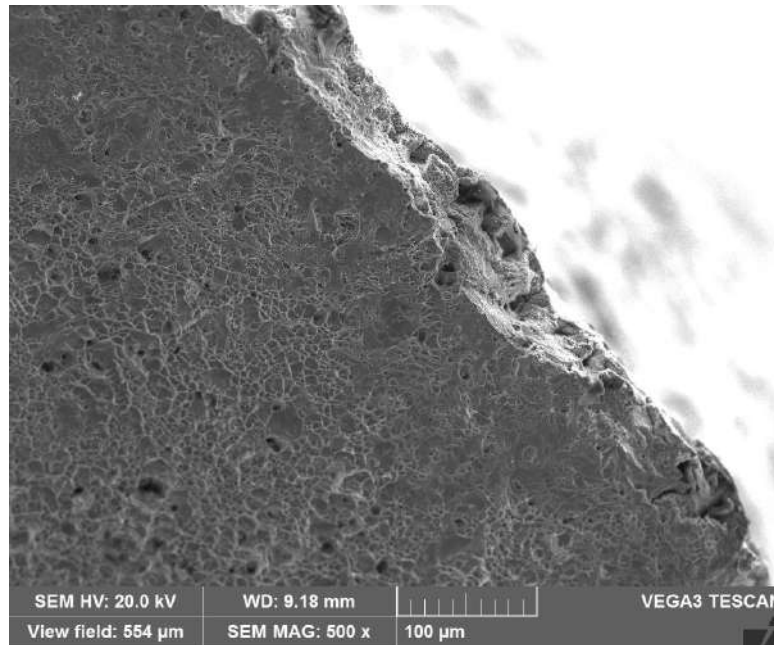
**Figura 4-23 - MEV da Inconel solubilizada, ensaiada a 900°C na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . A superfície de fratura recupera o aspecto dúctil. Aumento nominal de 300x.**

#### 4.2.3. Taxa de deformação de $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$

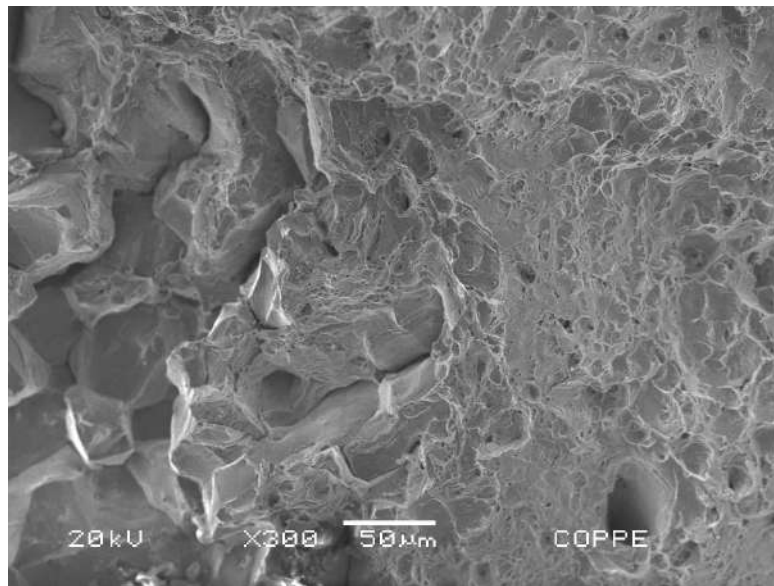
Na taxa de  $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ , as superfícies de fratura dos corpos de prova considerados neste estudo foram a 550, 600 e 650°C. Essas temperaturas compreenderiam a transição do modo de fratura, segundo a tese de referência [3]. Como pode-se observar na Figura 4-24, na temperatura de 550°C a fratura ainda é dúctil. Já a Figura 4-25 mostra a fratura intergranular se iniciando nas bordas do corpo de prova, marcando o início da manifestação do OAIC a 600°C, diferente do indicado no ensaio de tração. Por fim, a Figura 4-26 apresenta especificamente a transição no modo de fratura, corroborando que a faixa de temperaturas compreende o início do fenômeno de fragilização.



**Figura 4-24 - MEV da Inconel solubilizada, ensaiada a 550°C na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ . A superfície de fratura é predominantemente dúctil. Aumento nominal de 400x.**



**Figura 4-25 - MEV da Inconel solubilizada, ensaiada a 600°C na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ . A fratura é frágil nas bordas. Aumento nominal de 500x.**



**Figura 4-26 - MEV da Inconel solubilizada, ensaiada a 650°C na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ . A superfície de fratura mostra a transição no modo de fratura, frágil nas bordas e dúctil em direção ao interior. Aumento nominal de 300x.**

### **4.3. Análise da seção longitudinal dos corpos de prova de tração**

#### **4.3.1. Perfil da seção longitudinal**

Um corte transversal foi feito em uma das metades do corpo de prova cilíndrico de tração, após o ensaio mecânico na taxa de deformação a  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , para análise do perfil da seção longitudinal do mesmo. As Figuras correspondem as temperaturas próximas ou na transição do modo de fratura da taxa de deformação intermediária, bem como no mínimo de ductilidade.

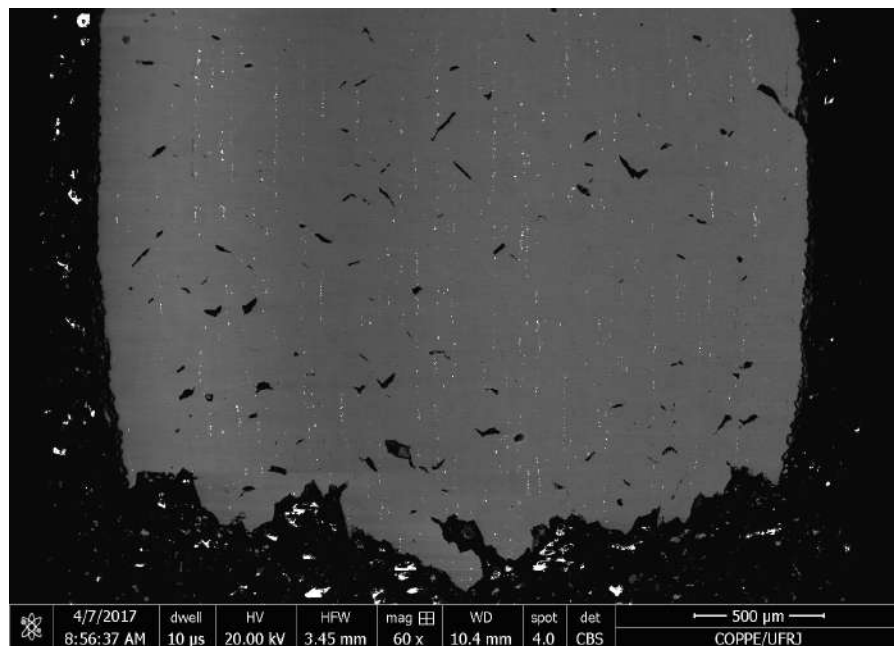
A Figura 4-27 mostra o aspecto do corpo de prova na região próxima a superfície de fratura para o ensaio a  $650^\circ\text{C}$ . Mesmo em baixo aumento é possível observar uma quantidade considerável de trincas secundárias. Já as imagens seguintes apresentam as micrografias do material atacado e destacam a associação dos carbeto com vazios, que pode ser interpretado como uma decoesão precipitado-matriz. A Figura 4-28 mostra um carbeto primário tipicamente localizado em um ponto triplo, como destacado por [7]. Essa característica ainda é melhor observada pela Figura 4-29, que compreende maior quantidade dos carbeto, que aparecem não só nos contornos mas também no interior dos mesmos. Por sua vez, a imagem da Figura 4-30 apresenta partículas distribuídas de maneira preferencial, adjacentes à região de fratura. Tais partículas foram analisadas por EDS e são apresentadas na seção a seguir.

Os ensaios das temperaturas imediatamente inferior, a  $600^\circ\text{C}$ , fora do intervalo do OAIC, e superior, a  $670^\circ\text{C}$ , apresentaram seção aparentemente lisa ou sem trincas secundárias visíveis em baixo aumento. O resultado a  $670^\circ\text{C}$  é apresentado pela Figura 4-31. Da mesma forma é a seção longitudinal na temperatura de mínimo de ductilidade,  $850^\circ\text{C}$  (Figura 4-32), um aspecto analisado adiante.

Já a Figura 4-33 apresenta uma região adjacente a superfície de fratura que contém precipitados de formato de discos. Um estudo da Inconel 718 solubilizada, que sofreu deformação isotérmica em compressão na mesma taxa de deformação, mostrou por calorimetria diferencial de varredura (DSC) o pico de precipitação da fase  $\delta$  para cerca de  $898^\circ\text{C}$  [64]. Dessa maneira, seria possível que as fases fossem tanto  $\gamma''$  quanto  $\delta$ .

O primeiro foi observado pelos autores já na deformação a 800°C, em tamanhos de aproximadamente 400 nm. Considerando o aparecimento de  $\delta$ , as condições de ensaio (850°C por cerca de 11 minutos) ainda estão fora do cotovelo da curva TTT. No entanto, afirma-se que o empilhamento de discordâncias em contornos de grãos recristalizados pode acelerar a transformação  $\gamma''$ -  $\delta$  nestas regiões, com objetivo de restringir o crescimento dos mesmos.

Por fim, na temperatura identificada como fim da manifestação do OAIC, a 900°C (Figura 4-34), o aspecto da seção longitudinal é semelhante ao observado para a temperatura de transição do início do fenômeno. Nesse momento, o grau de deformação dobra em relação a temperatura anterior e verifica-se a presença dos carbeto de nióbio e titânio alinhados, como a 600°C. Os resultados indicam, portanto, que nas temperaturas de transição da fratura dúctil para a frágil, ou vice-versa, houve uma tendência de formação de muitas trincas secundárias. Por isso, tomou-se como critério da manifestação do OAIC a observação de trincas intergranulares na fractografia.



**Figura 4-27 – Imagem de MEV (BSE) da seção longitudinal da amostra ensaiada a 650°C, na taxa de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . A superfície apresenta quantidade considerável de trincas secundárias e alinhamento de carbeto (Nb,Ti)C. Aumento nominal de 60x.**

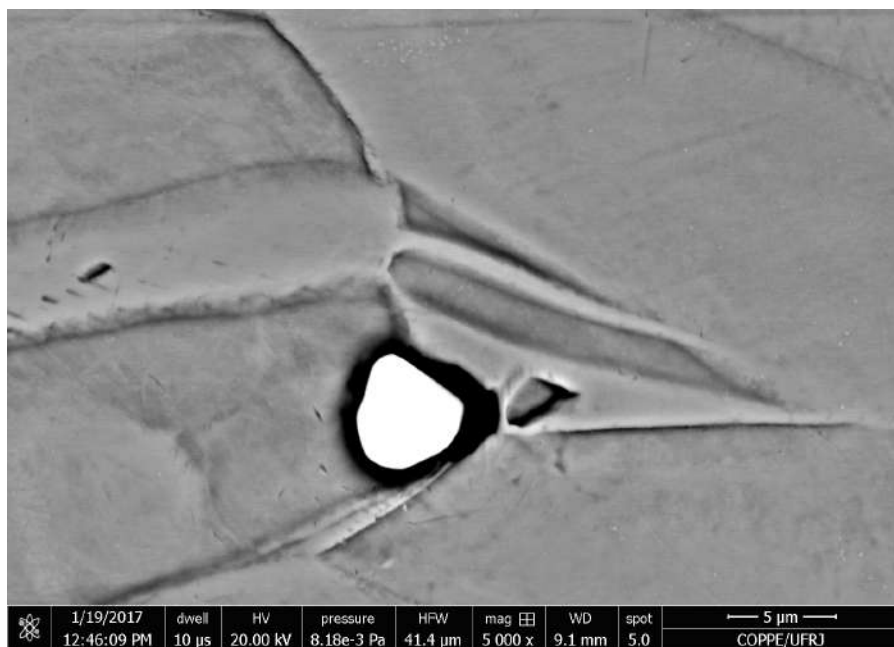


Figura 4-28 – Imagem de MEV (BSE) da amostra ensaiada a 650°C, na taxa de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . Imagem mostra a presença do NbC primário em um ponto triplo associado a um vazio.

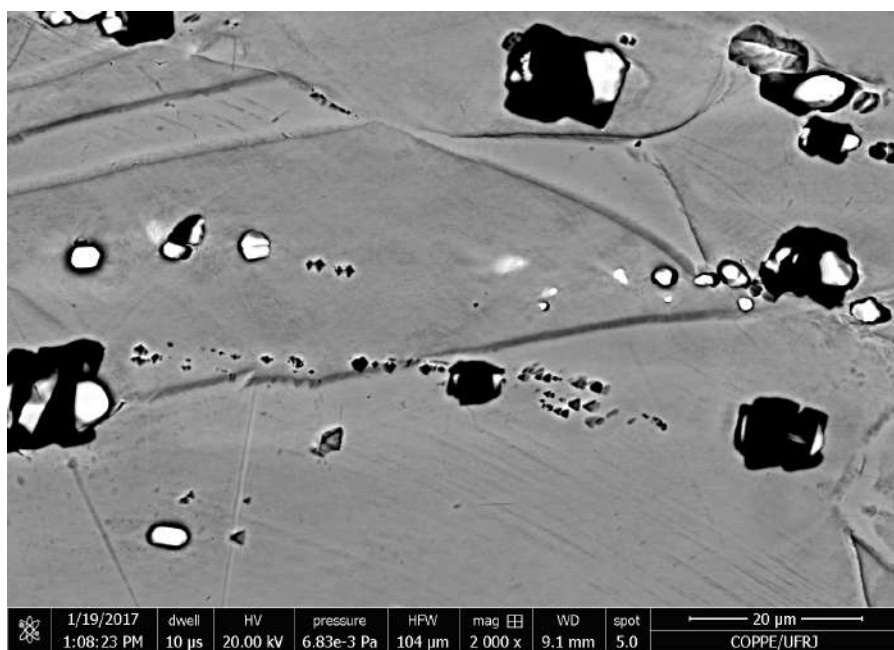


Figura 4-29 – Imagem de MEV (BSE) da amostra ensaiada a 650°C, na taxa de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . Imagem mostra a associação de carbetos a vazios da microestrutura.

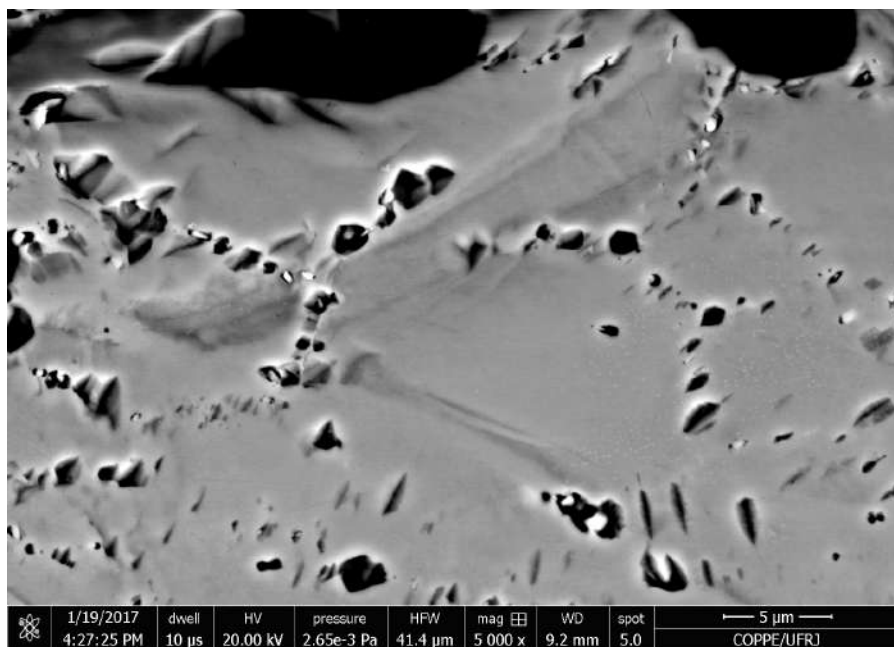


Figura 4-30 - Imagem de MEV (BSE) da amostra ensaiada a 650°C, na taxa de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . Imagem mostra partículas orientadas em caminhos preferenciais.

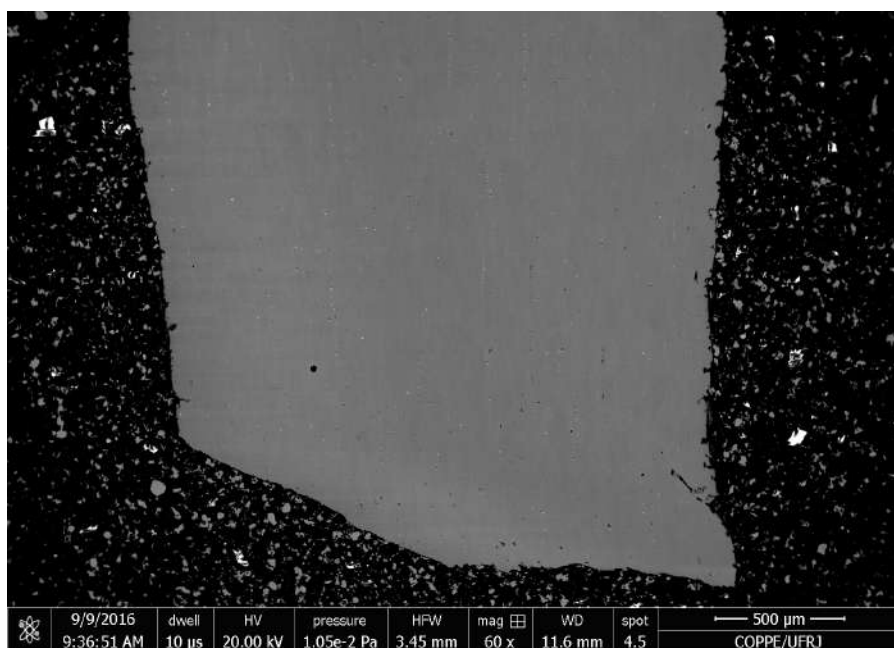


Figura 4-31 – Imagem de MEV (BSE) da seção longitudinal da amostra ensaiada a 670°C, na taxa de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . A superfície apresenta poucas trincas secundárias em baixo aumento e o alinhamento dos carbetos é visível. Aumento nominal de 60x.

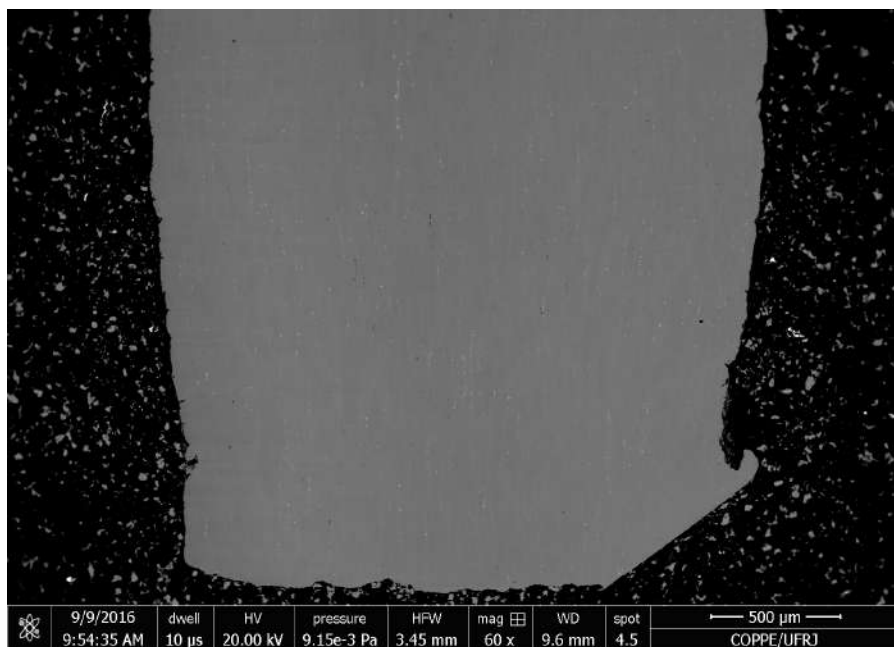


Figura 4-32 – Imagem de MEV (BSE) da seção longitudinal da amostra ensaiada a 850°C, na taxa de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . A superfície apresenta poucas trincas secundárias em baixo aumento e o alinhamento dos carbeto é visível. Aumento nominal de 60x.

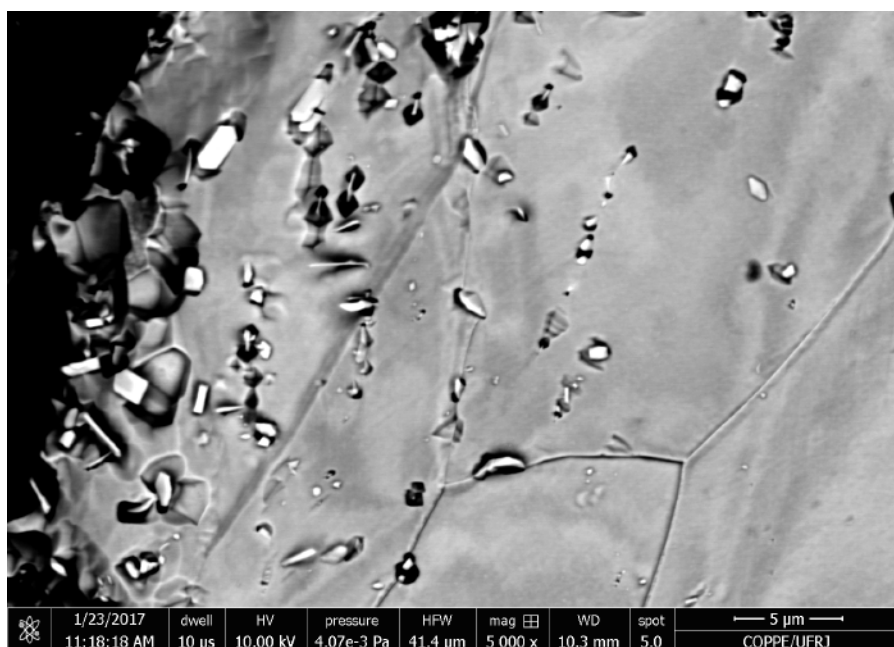
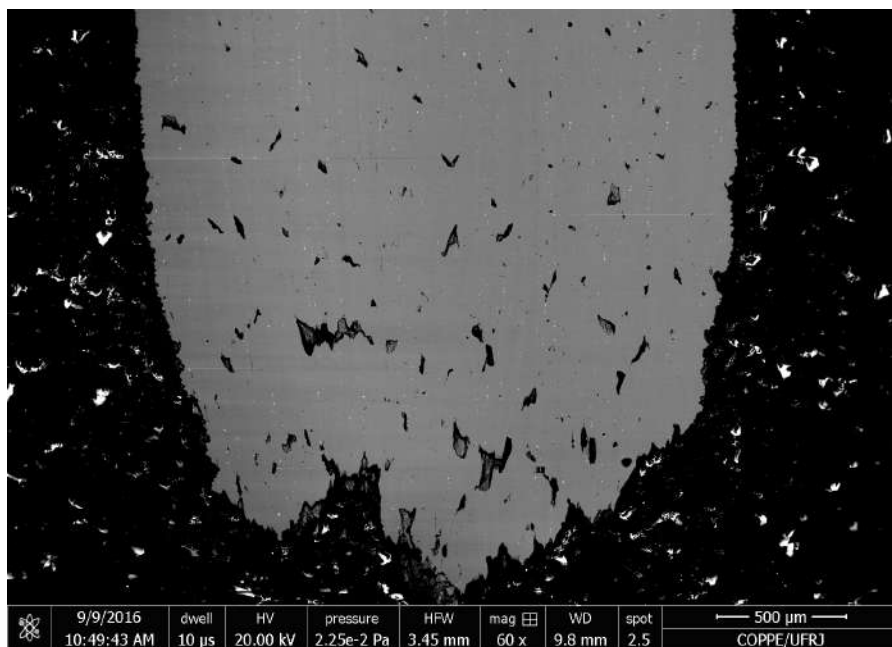


Figura 4-33 – Imagem de MEV (BSE) da ampliação da seção longitudinal da amostra ensaiada a 850°C, na taxa de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ , na região da fratura onde há precipitação. Aumento nominal de 1500x.



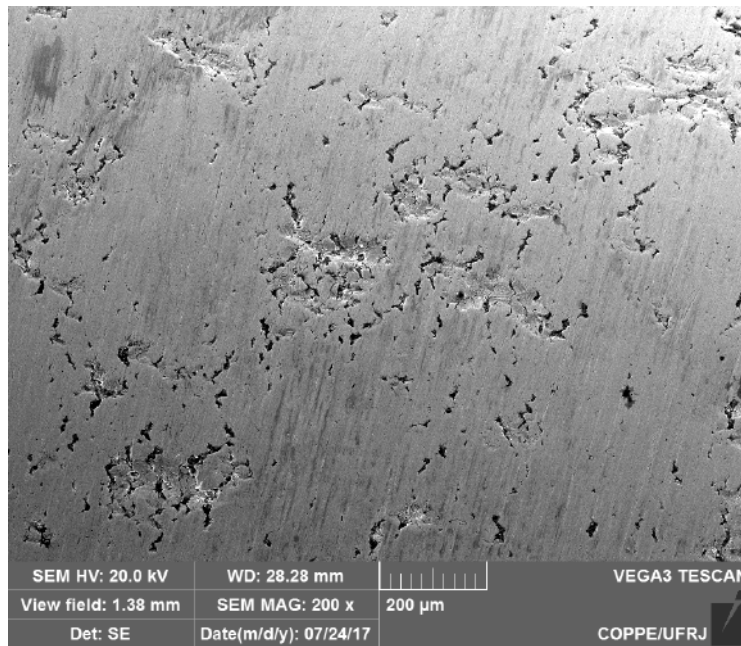


**Figura 4-34 – Imagem de MEV (BSE) da seção longitudinal da amostra ensaiada a 900°C, na taxa de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . Destacam-se a quantidade de trincas secundárias em baixo aumento. Aumento nominal de 60x.**

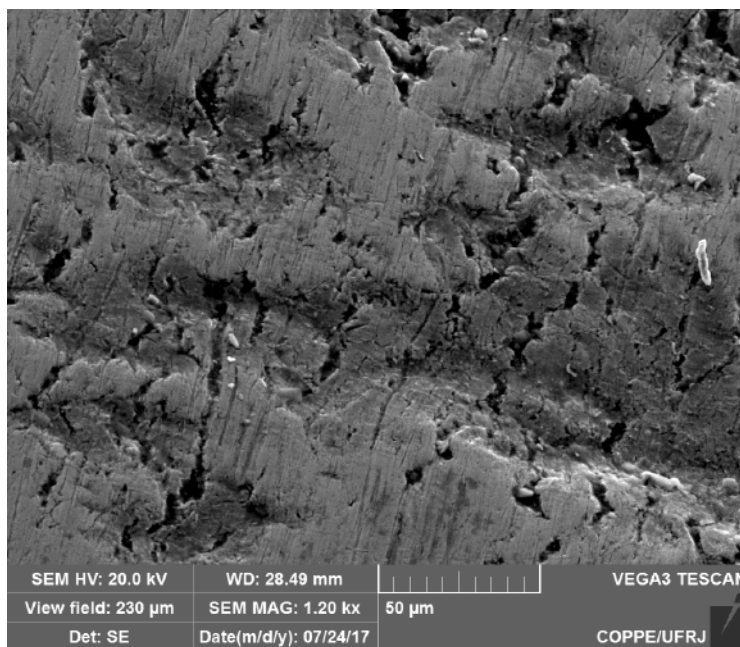
A fim de investigar o aparecimento das trincas secundárias no mínimo de ductilidade, foram conduzidos ensaios de tração interrompidos na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  a 850°C. Os ensaios realizados sob vácuo de  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar foram interrompidos a 50%, 73% e 94,4% da deformação total (o ensaio até a ruptura foi usado como referência). Para os dois primeiros casos, nenhuma trinca foi observada em baixo aumento. Já o ensaio interrompido a 94,4% da deformação confirmou o aparecimento de trincas intergranulares na iminência da fratura, sugerindo a propagação catalítica da fratura ao longo de toda a seção transversal. O ensaio interrompido a 73% durou cerca de 8 minutos, enquanto a 94,4% o tempo de 10 minutos, contra 11 minutos do ensaio até a ruptura.

As Figura 4-35 e Figura 4-36 mostram o aparecimento das trincas na região da estricção do corpo de prova interrompido a 94,4% da deformação total. Este não foi levado a fratura. Em outro estudo, a superfície de fratura a 800°C de uma superliga de níquel - temperatura que também representa o mínimo de ductilidade na Inconel 718 [3] – foi caracterizada por MEV revelando múltiplas trincas secundárias expandindo para a

trinca principal que levou a fratura [44]. As trincas secundárias foram encontradas consistentemente ao longo de contornos de alto ângulo da matriz e nas interfaces das partículas primárias de  $\gamma'$ . Essas características microestruturais foram, portanto, identificadas como caminhos referenciais para propagação instável de trinca na 720Li.



**Figura 4-35 – Imagem de MEV (SE) da amostra ensaiada a 850°C até 94,4% da deformação, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , sob vácuo de  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar. Aumento nominal de 200x.**



**Figura 4-36 - Imagem de MEV (SE) da amostra ensaiada a 850°C até 94,4% da deformação, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ , sob vácuo de  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar. Aumento nominal de 1200x.**

#### **4.3.2. Mapeamento de composição química por EDS**

A espectroscopia de energia dispersiva foi utilizada na identificação das regiões ricas em elementos de interesse, como o nióbio associado à presença de trinca, na região da fratura. Essas análises foram possíveis através do mapeamento de composição do MEV-FEG na seção longitudinal dos corpos de prova de tração. Foi identificada a concentração de titânio e nióbio principalmente, tanto no interior dos grãos como em seus contornos, como será visto a seguir. Como os resultados são similares, estes serão apresentados apenas para as temperaturas na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  da Figura 4-37 a Figura 4-43. Nelas são apresentadas as micrografias, o *overlay* de todos os elementos e os mapeamentos de nióbio em amarelo e de titânio em azul, admitindo que estes são os principais elementos para a presente investigação. Vale destacar que, em todos os casos, as regiões associadas ao Nb e ao Ti não apresentaram sinal dos elementos Ni, Fe e Cr da matriz. A Figura 4-43 para a temperatura de 925°C ainda apresenta os

mapeamentos do alumínio em azul escuro, cromo em cinza e oxigênio em verde, que apresentaram concentração relevante na respectiva temperatura.

Acredita-se que a forte presença de titânio dos mapeamentos em todas as temperaturas pode estar relacionada a presença de carbonitreto, que podem ser definidos como nitretos de titânio originados do estado líquido que atuaram como sítios de nucleação de carbeto primários [65]. Dessa forma, as regiões ricas em nióbio e titânio indicariam a existência de carbonitreto do tipo MC de nióbio e titânio ((Nb,Ti)CN), com porcentagem atômica superior de Nb, uma vez que o sinal do elemento é mais pronunciado. A precipitação de carbonitreto pode estar associada a inclusões de óxido [66]. Alternativamente, outros trabalhos afirmam apenas que há incorporação de titânio nos carbeto de nióbio [39,65]. Os primeiros autores [39] identificaram por XPS que estes carbeto continham cerca de 10 at% de titânio, o que foi corroborado também por outros [65]. Ainda, nas temperaturas mais altas, os locais de maior contraste de composição química com correspondência ao nióbio e não ao titânio, indicaram a presença de  $\gamma''$  e/ou  $\delta$ .

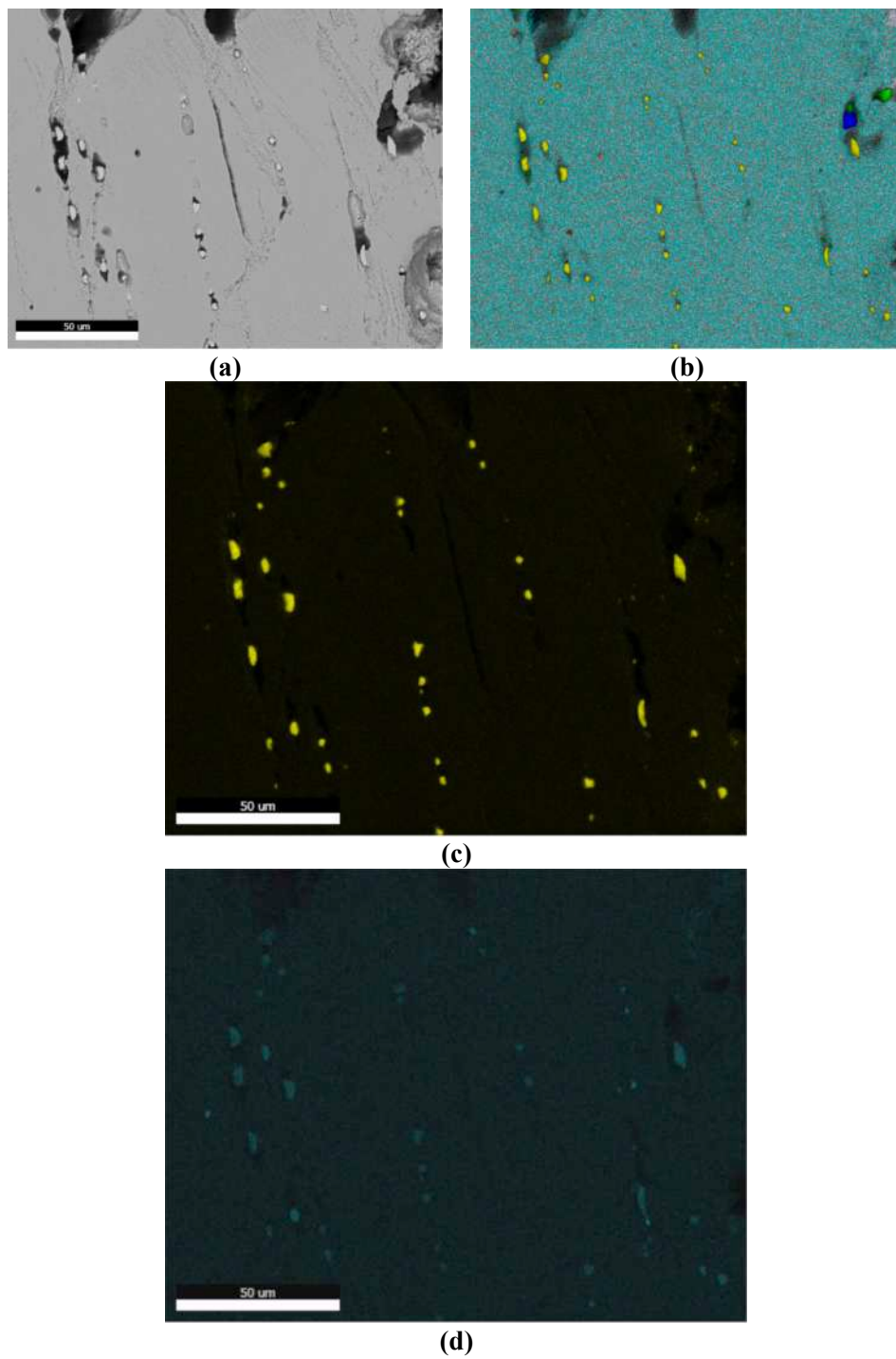
Na temperatura de 600°C, como relatado, a liga não apresentou fratura frágil nem queda nas propriedades mecânicas. A Figura 4-37 mostra o alinhamento de carbeto ricos em nióbio e titânio tanto em regiões intragranulares quanto ao longo dos contornos. O (Nb,Ti)C está bem definido e a sua interface com a matriz igualmente bem definida, diferentemente da temperatura a seguir, onde começa o OAIC.

A Figura 4-38 apresenta um mapeamento para a temperatura de 650°C, temperatura correspondente ao início do fenômeno na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . A imagem mostra vazios nos contornos, associados a carbeto de nióbio e titânio. Estes tem o sinal de nióbio mais forte, enquanto no restante do mapeamento o sinal é mais fraco e não está predominantemente associado ao titânio. Assim, deve-se considerar também a presença de  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  ao longo de caminhos preferenciais para a propagação de trincas. O mesmo é observado nas temperaturas seguintes dentro do intervalo do OAIC. A 700°C, segundo a Figura 4-39, a concentração Ni-Ti aparece também ao longo de alguns contornos de grão, mostrando as mesmas características do mapeamento de composição química mostrado para a amostra de 650°C. Destaca-se, nestas temperaturas,

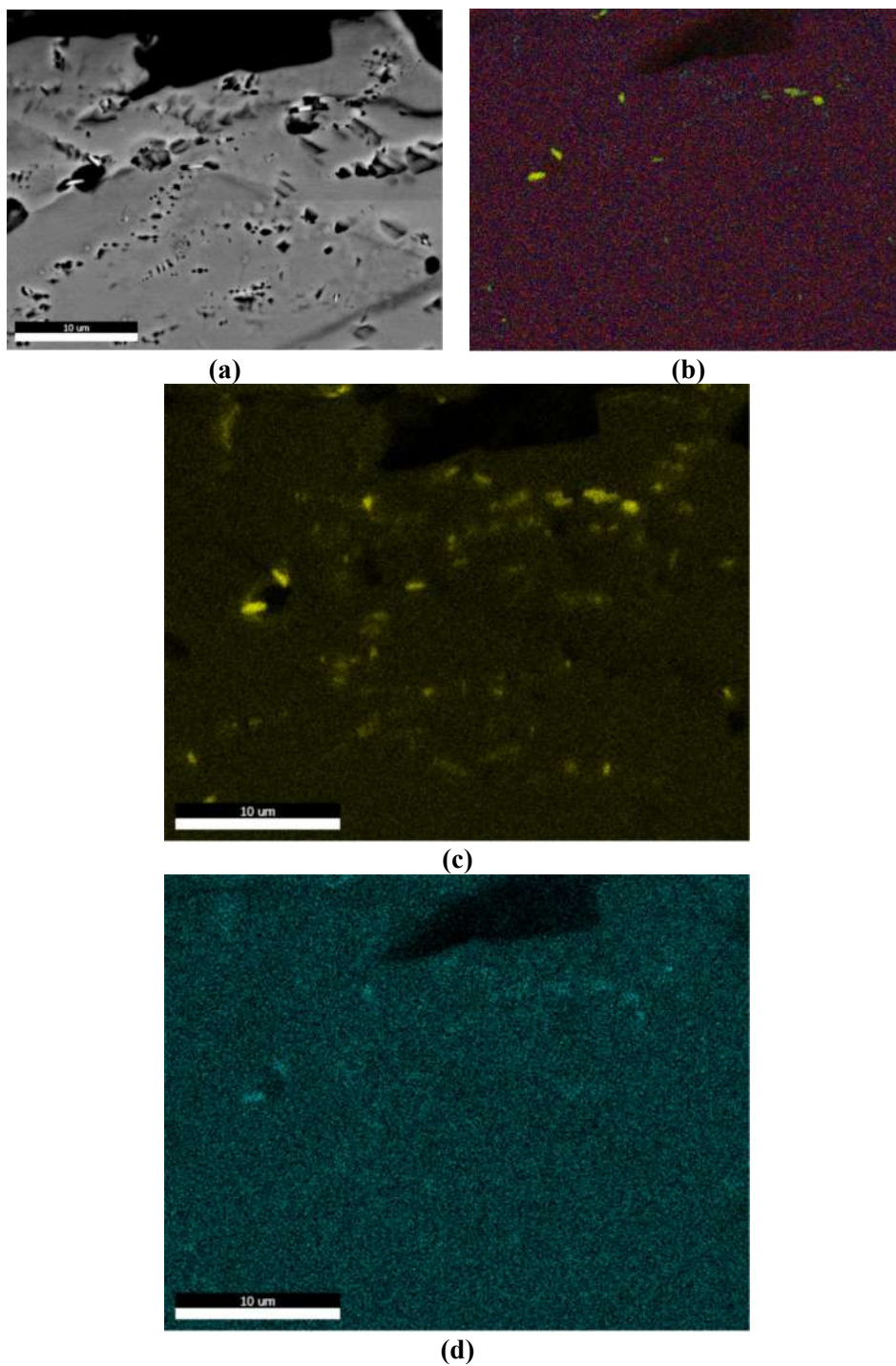
a presença dos precipitados ricos em Nb sem um contorno propriamente definido e regiões nos seus entornos mostrando a presença de Nb dissolvido na matriz. Isso pode corroborar a hipótese de dissolução parcial de (Nb,Ti)C ou  $\text{Nb}_3\text{Nb}$  cedendo átomos para a matriz, possibilitando a segregação desses para a interface, como o contorno de grão.

As Figura 4-40 e Figura 4-41 são mapeamentos para o material ensaiado a 850°C. Precipitados ricos em Nb-Ti na mesma faixa de tamanho em matriz austenítica deformada a 825°C foi identificado por [67]. As imagens da Figura 4-40 mostram aspecto semelhante a 650°C quanto ao contorno das fases não definido e a presença de Nb dissolvido no entorno. Em uma análise detalhada da correspondência entre precipitados e os mapeamentos, especialmente de nióbio e titânio, aliado principalmente à análise morfológica, identificou para esta temperatura a precipitação de  $\delta$ . A literatura mostra os mesmos já a 750°C na mesma taxa de deformação [3]. Já a Figura 4-41 mostra uma trinca perpendicular ao eixo de carregamento na borda do corpo de prova, em que os sinais de Nb e Ti são claros, indicando a presença dos carbeto (Nb,Ti)C na região de fratura, contornos não delineados e Nb dissolvido no entorno.

Já a 900°C, temperatura em que foi observada a recuperação da ductilidade do material, o aspecto dos carbeto de nióbio ainda é semelhante ao observado a 650°C, com os carbeto de contornos não definidos, como mostra a Figura 4-42. Também há sinais referentes a presença de Nb na matriz. Por fim, na temperatura de 925°C, a precipitação de  $\delta$  é intensa, representada pela forte presença de Nb em toda a superfície do material na Figura 4-43. Os contornos do precipitado, todavia, aparecem mal definidos e a presença do elemento na matriz mostra-se intensa. O alumínio em azul escuro, o cromo em cinza e o oxigênio em verde na superfície devem corresponder aos óxidos protetores  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Resultado semelhante foi apresentado pela caracterização por XPS para o alumínio e o oxigênio em simulação de deformação a 1000°C [2].

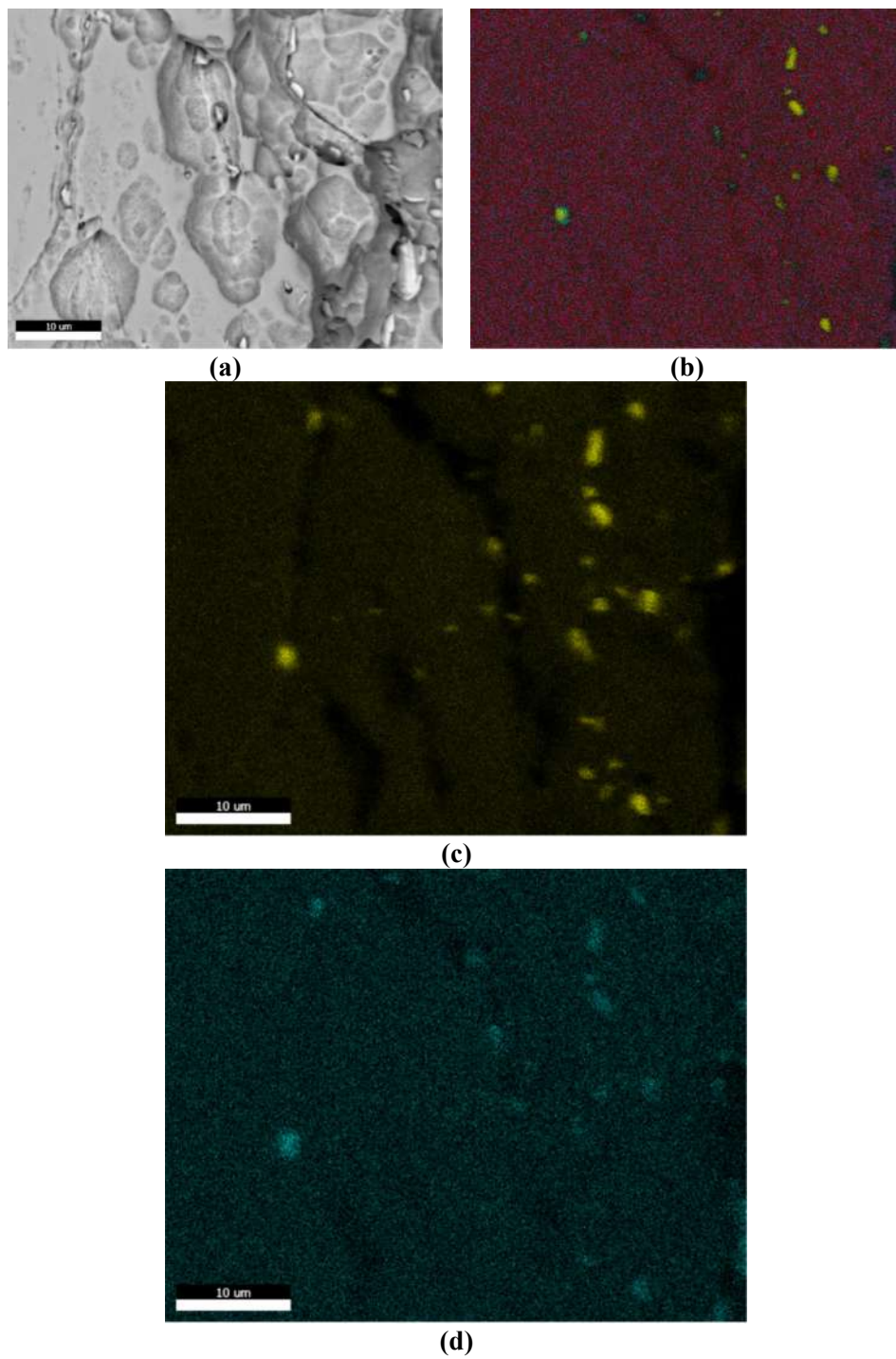


**Figura 4-37 - Mapeamento por EDS da amostra ensaiada a 600°C, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ , sob vácuo de  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar. Em (a) a imagem analisada, (b) o overlay do mapeamento, (c) nióbio em amarelo (NbL 9%) e (d) titânio em azul (TiK 4%).**



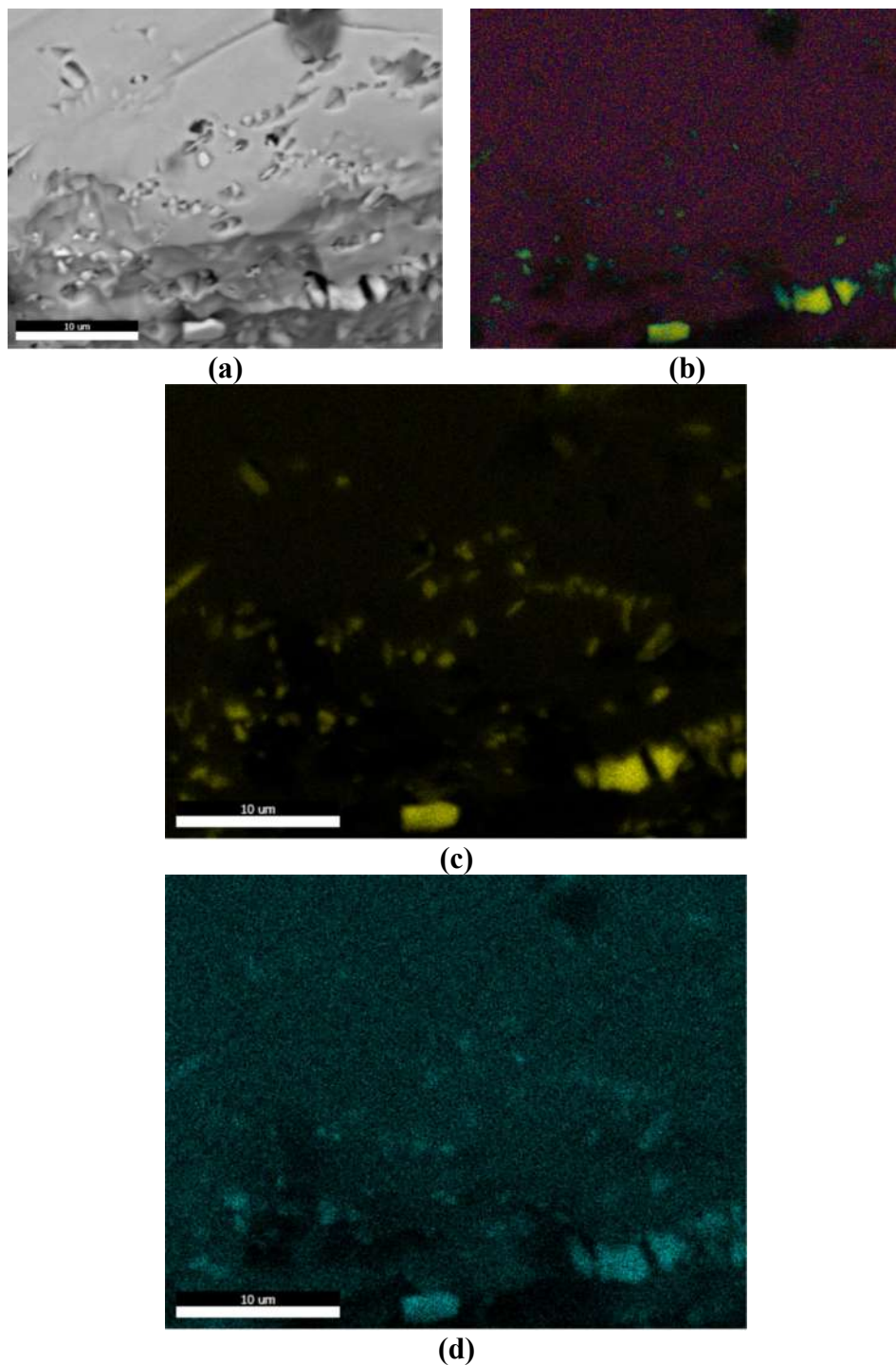
**Figura 4-38 – Mapeamento por EDS da amostra ensaiada a 650°C, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , sob vácuo de  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar. Em (a) a imagem analisada, (b) o overlay do mapeamento, (c) nióbio em amarelo (NbL 9%) e (d) titânio em azul (TiK 4%).**





**Figura 4-39 - Mapeamento por EDS da amostra ensaiada a 700°C, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , sob vácuo de  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar. Em (a) a imagem analisada, (b) o overlay do mapeamento, (c) nióbio em amarelo (NbL 9%) e (d) titânio em azul (TiK 4%).**





**Figura 4-40 - Mapeamento por EDS da amostra ensaiada a 850°C, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , sob vácuo de  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar. Em (a) a imagem analisada, (b) o overlay do mapeamento, (c) nióbio em amarelo (NbL 11%) e (d) titânio em azul (TiK 5%).**

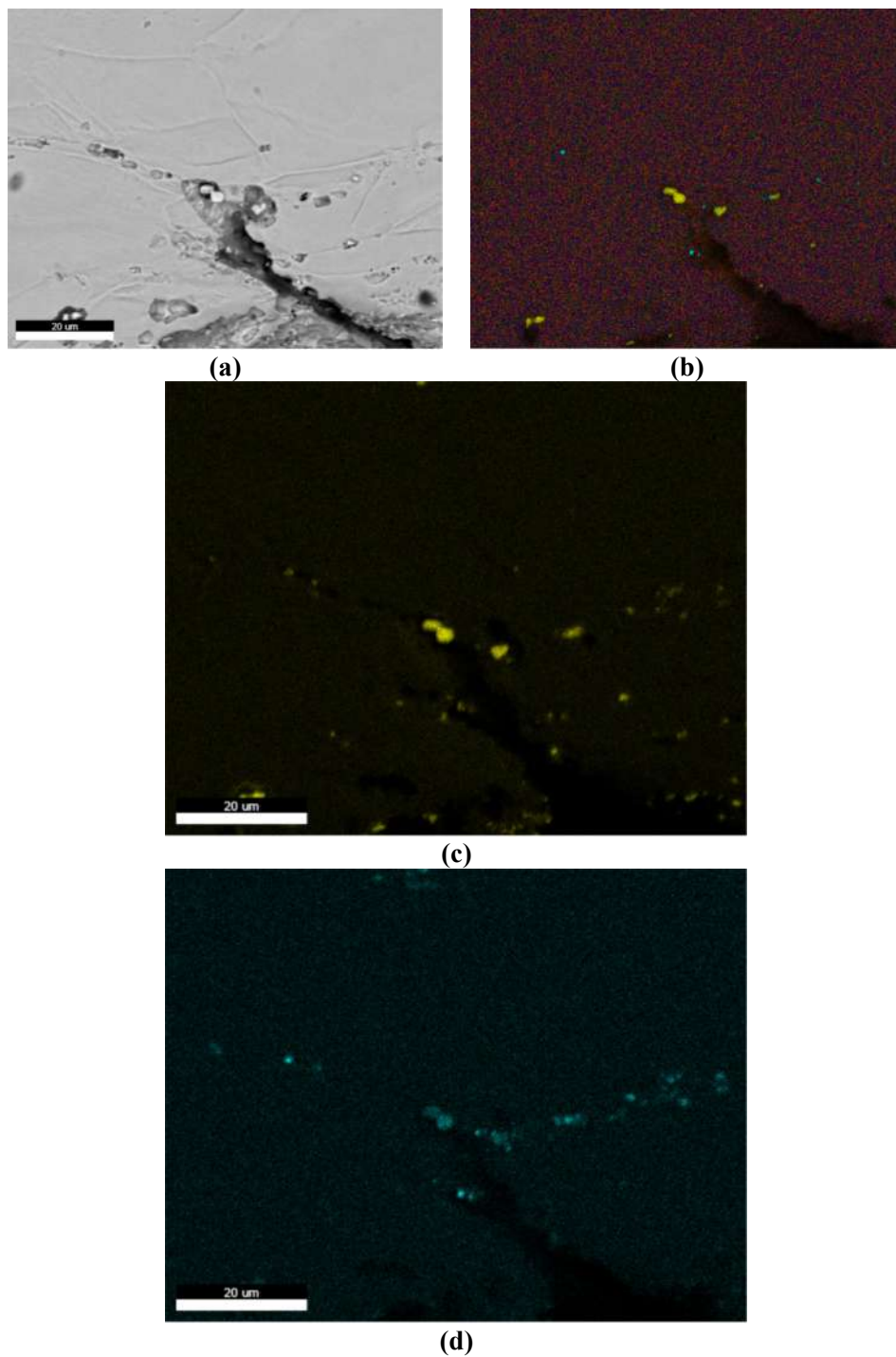
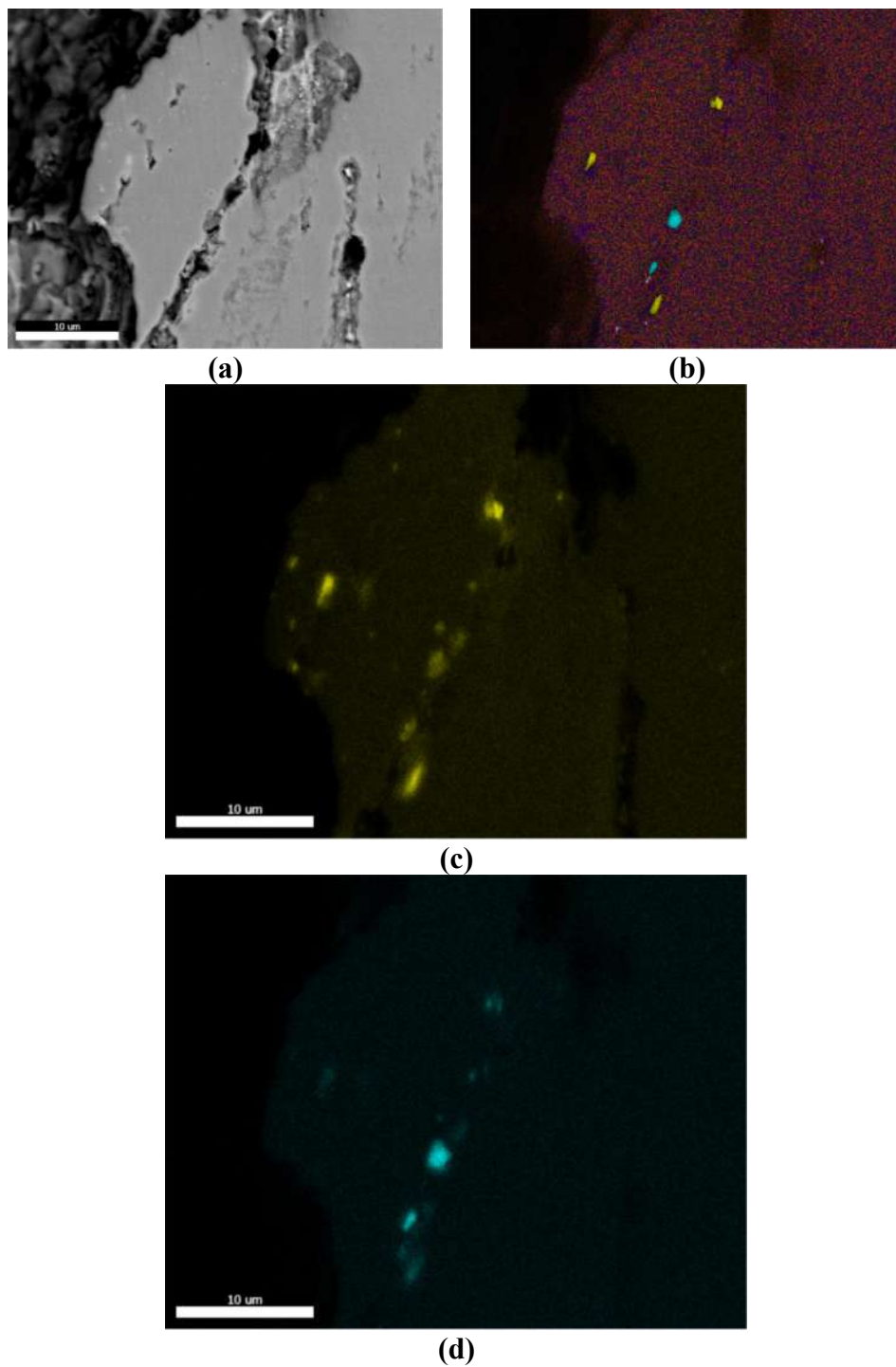
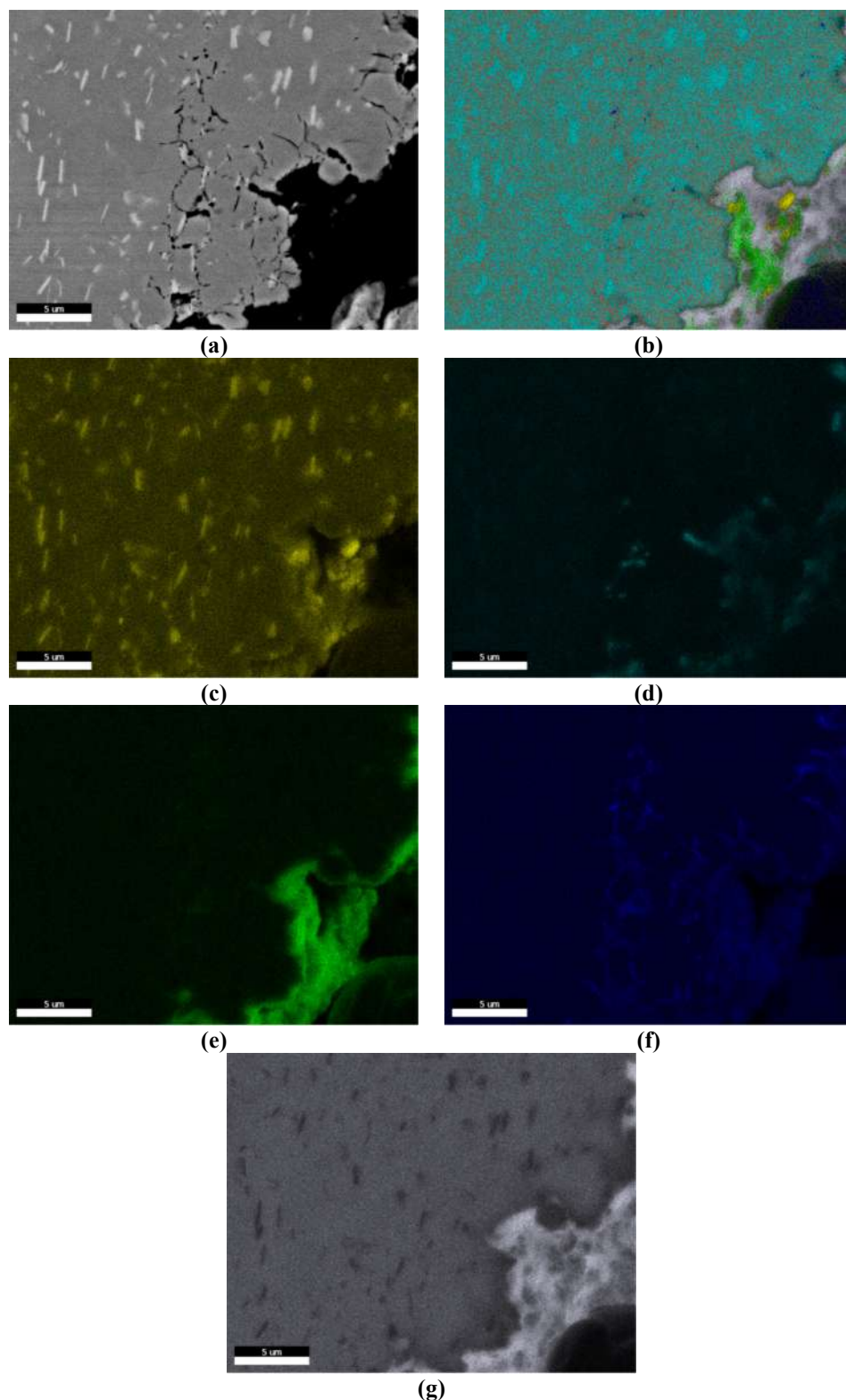


Figura 4-41 - Mapeamento 3 por EDS da amostra ensaiada a 850°C, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ , sob vácuo de  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar. Em (a) a imagem analisada, (b) o overlay do mapeamento, (c) nióbio em amarelo (NbL 9%) e (d) titânio em azul (TiK 4%).



**Figura 4-42 - Mapeamento por EDS da amostra ensaiada a 900°C, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ , sob vácuo de  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar. Em (a) a imagem analisada, (b) o overlay do mapeamento, (c) nióbio em amarelo (NbL 8%) e (d) titânio em azul (TiK 5%).**



**Figura 4-43 - Mapeamento por EDS da amostra ensaiada a 925°C, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ , sob vácuo de  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar. Em (a) a imagem analisada, (b) o overlay do mapeamento, (c) nióbio em amarelo (NbL 9%), (d) titânio em azul (TiK 4%), (e) oxigênio em verde (OK 5%), (f) alumínio em azul (AlK 3%) e (g) cromo em cinza (CrK 27%).**

#### 4.4. Energia de ativação

Após estabelecer as temperaturas de início do fenômeno OAIC nas diferentes taxas de deformação, foi calculada a energia de ativação para o OAIC segundo a equação de Arrhenius. A Tabela 16 apresenta os parâmetros observados para cada caso. A temperatura e a taxa de deformação foram convertidas para fins de ajuste.

A Figura 4-44 apresenta o ajuste exponencial da curva construída com os dados da Tabela 16. A reta é representada pela equação  $y = 3.10^8 e^{-26,82x}$ , tal que  $\frac{-Q}{R} = -26,82$  segundo a Equação 2 e, portanto,  $Q = 26,82 * 8,3144 \approx 223$  kJ/mol. Este valor pode ser considerado semelhante aos valores da Tabela 7 para a difusão do nióbio na matriz de níquel, apresentada na seção 2.7.1. Dessa forma, a difusão do Nb pode ser considerada o mecanismo controlador para a ocorrência do fenômeno.

Tabela 16 – Pares temperatura e taxa de deformação para o início do OAIC.

$T_{\text{início}}(^{\circ}\text{C})$	$T(\text{K})$	$1/T * 1000(1/\text{K})$	$\dot{\epsilon}(\text{s}^{-1})$
750	1023	1,3333	0,001
650	923	1,5385	0,0001
600	873	1,6667	0,00001

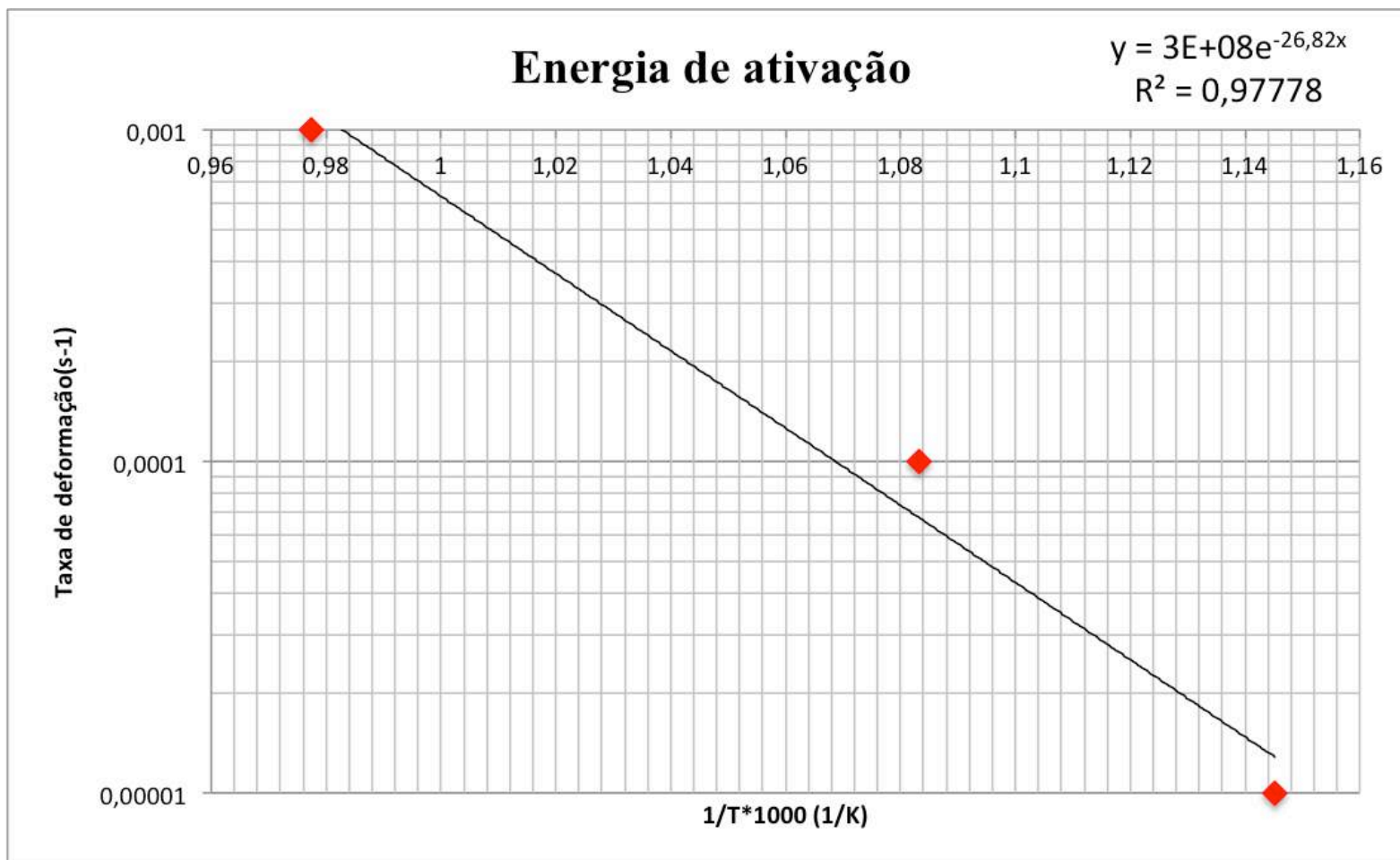


Figura 4-44 - Gráfico da energia de ativação, segundo o ajuste por Arrhenius para o início do OAIC, considerando as três taxas de deformação sob vácuo de  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar. O ajuste exponencial gerou um valor aproximado de 223kJ/mol.



#### 4.5. MET

Na tentativa de observar os contornos de grão e o perfil de composição na região de fratura, foram selecionadas amostras ensaiadas à taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  que estivessem dentro da região de fragilização pelo OAIC. Assim, serão apresentados os resultados para 700 e 900°C e, portanto, para uma condição que compreende o mínimo de ductilidade e outra na transição no modo de fratura, como apresentado pelo gráfico da Figura 4-5.

Como citado anteriormente, as amostras foram preparadas por FIB. Estas consistiam em lamelas de cerca de 100 a 200 nm de espessura e 10  $\mu\text{m}$  de comprimento. A fim de investigar uma possível segregação próxima aos contornos, o critério de escolha da região a ser cortada foi conter um contorno de grão e estar nas imediações de uma trinca presente na região de fratura, correspondente às bordas do corpo de prova. A Figura 4-45 ilustra essa escolha, como descrito.

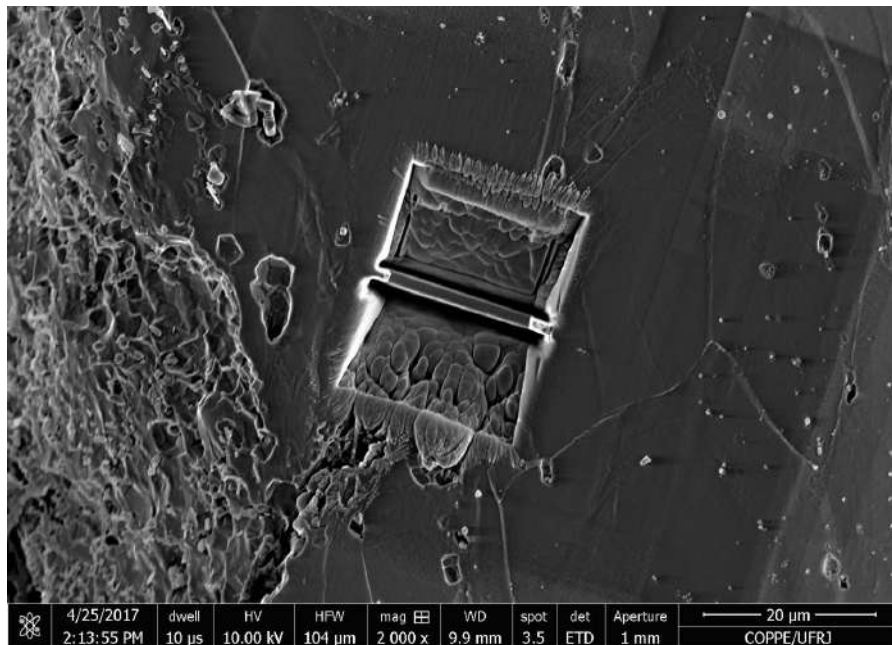
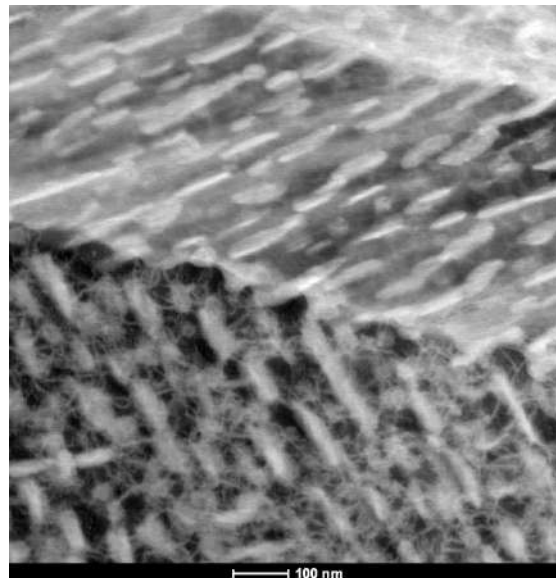


Figura 4-45 – Imagem de MEV, no modo de elétrons secundários, que exemplifica a região de escolha da lamela a ser cortada para análise por MET. Esta contém pelo menos um contorno de grão e a ponta de uma trinca que está próxima a região da fratura.

A análise por MET enfrentou diversos obstáculos como interrupção do uso do microscópio por motivos técnicos, tempo extensivo de preparação de amostra, dificuldade no afinamento da lamela e na escolha estratégica da região de corte. Por isso, não foi possível adquirir muitas informações nesta etapa. Os mapeamentos mostraram a distribuição dos precipitados nas temperaturas de ensaio. Assim, a Figura 4-46 mostra um contorno de grão, evidenciado na mudança de orientação dos precipitados. Pela temperatura 700°C, como discutido em seções anteriores, esperava-se encontrar tanto  $\gamma'$  quanto  $\gamma''$ , o que foi confirmado tanto através da micrografia de campo escuro da Figura 4-46 quanto pelo mapeamento apresentado na Figura 4-47. O nióbio foi representado em amarelo, o alumínio em rosa e o titânio em azul claro. Portanto, é possível distinguir  $\gamma'$  aproximadamente esférico, composto de alumínio e titânio, e  $\gamma''$  como discos, composto de nióbio e também de titânio.

Dessa forma, fica caracterizada a presença massiva dos precipitados ricos em nióbio ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ) nesta temperatura. Com isso, considerando a oxidação preferencial do  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  [10], pode-se admitir uma fonte abundante de Nb elementar na região do contorno. Um aspecto a considerar é o estado de tensão da região no início da precipitação dessas fases.



**Figura 4-46 - MET em campo escuro (HAADF) da região do contorno da amostra ensaiada a 700°C, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  e vácuo  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar, mostrando a precipitação das principais fases endurecedoras  $\gamma'$  e  $\gamma''$  da Inconel 718.**



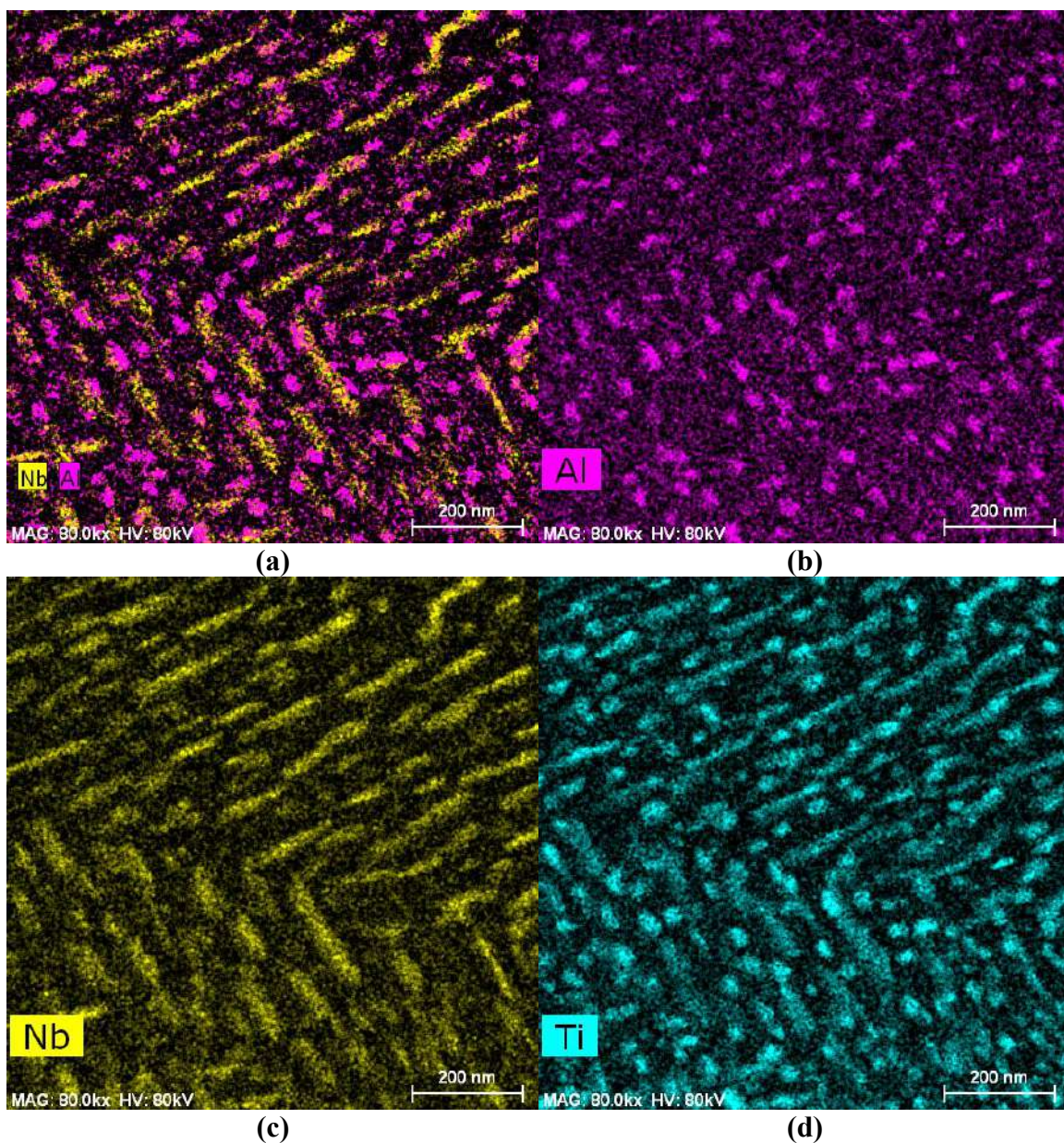
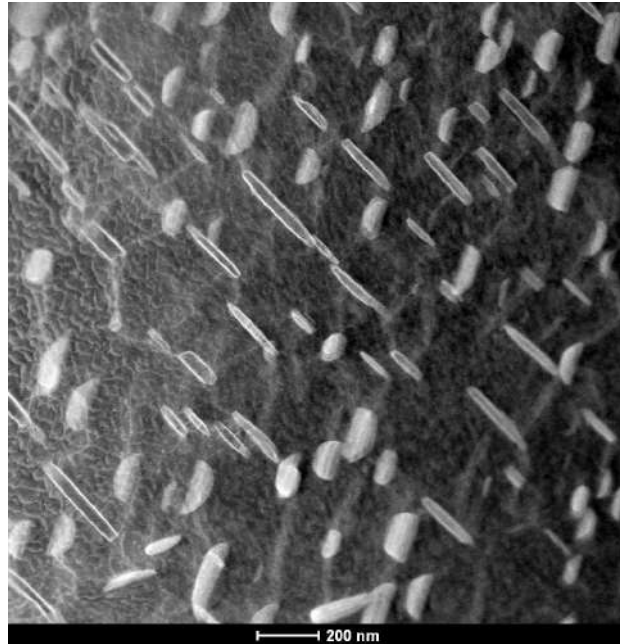


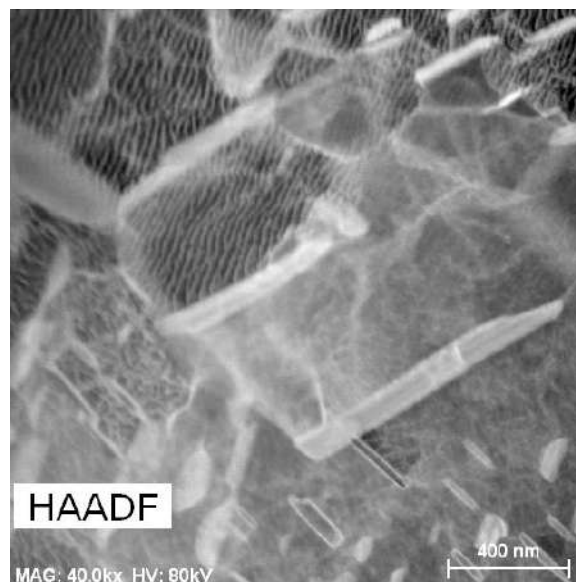
Figura 4-47 –EDS por MET da Inconel 718 ensaiada a 700°C, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  e vácuo  $1,7 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ , na região de contorno de grão, apresentando os mapeamentos de (a) Nb e Al, (b) Al, (c) Nb e (d) Ti. Os resultados mostram a precipitação de  $\gamma'$  aproximadamente esférico e  $\gamma''$  alongado, rico em Nb e Ti.

Na temperatura de ensaio de 900°C, a partir da imagem da Figura 4-48, foram identificadas duas morfologias de precipitados. Foi realizada uma análise pontual por EDS na matriz e nas duas morfologias aparentes e todas as regiões apresentaram composição rica em Nb. Assim, os precipitados devem referir-se apenas a  $\delta$  nesta temperatura, como abordado anteriormente. A micrografia em campo escuro apresentada

na Figura 4-49 apresenta  $\delta$  nos contornos e, para esta região, foi realizado o mapeamento mostrado na Figura 4-50. Os precipitados são ricos em Nb e Ti e não contém Al em sua composição, indicando que  $\gamma'$  já foi dissolvido.



**Figura 4-48 – MET (modo STEM) do grão da amostra ensaiada a 900°C, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  e vácuo  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar, mostrando a precipitação de  $\gamma''$  na Inconel 718.**



**Figura 4-49 - MET em campo escuro (HAADF) da região do contorno da amostra ensaiada a 900°C, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  e vácuo  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar , mostrando a precipitação de  $\delta$  da Inconel 718.**



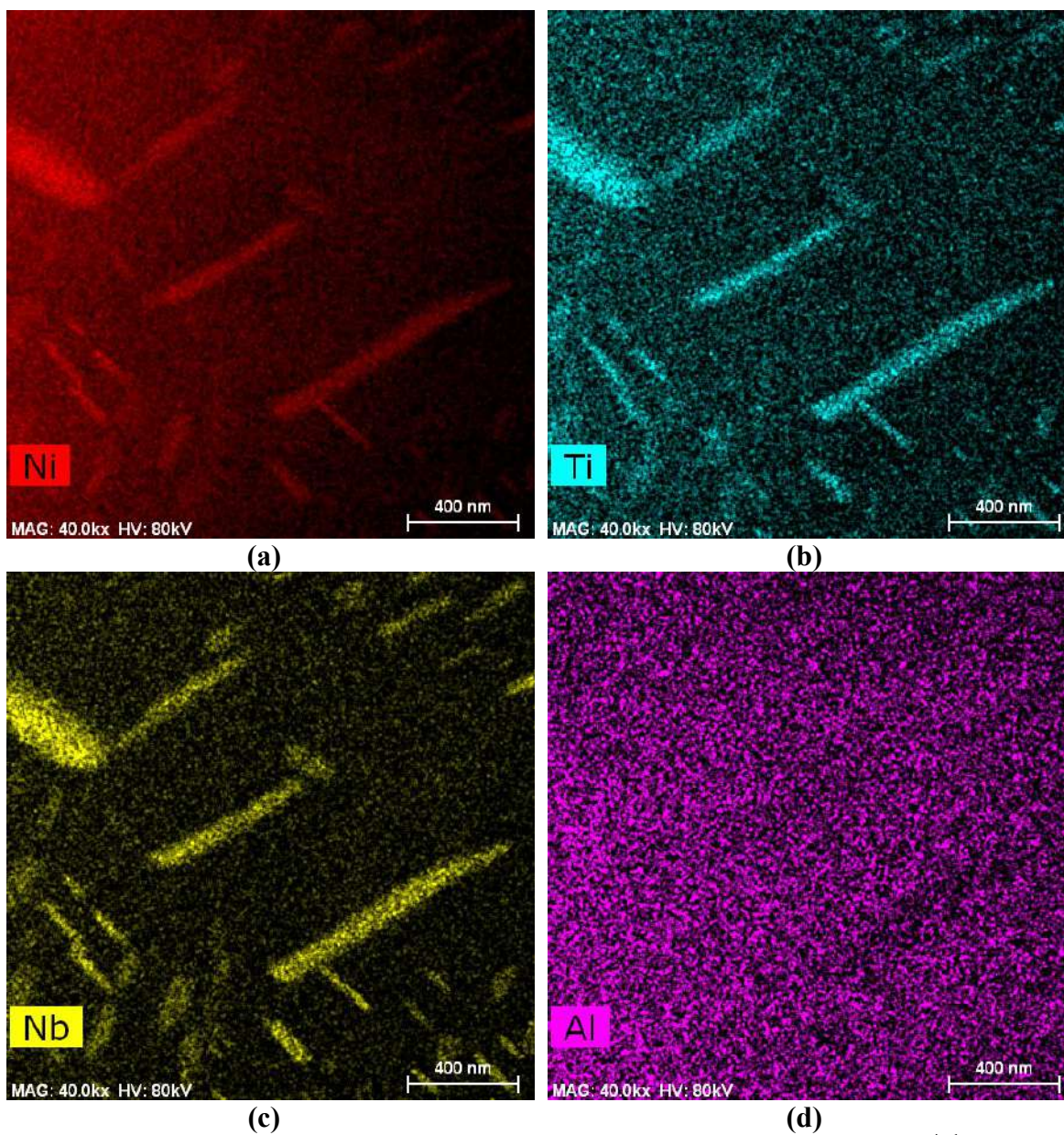


Figura 4-50 – EDS por MET da Inconel 718 ensaiada a 900°C, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  e vácuo  $1,7 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ , na região de contorno de grão, apresentando os mapeamentos de (a) Ni, (b) Ti, (c) Nb e (d) Al. Os resultados mostram a presença de  $\delta$  nessa região.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como abordado extensamente no presente trabalho, a liga Inconel 718 foi desenvolvida para condições de operação que envolvem altas tensões e altas temperaturas. Esta combinação de carregamento e temperatura elevada pode levar a fragilização dos contornos de grão do material, fazendo-o falhar por fratura intergranular acima de 650°C [68]. Os contornos de grão são locais preferenciais para a iniciação de trincas que, neste caso, crescem facilmente e coalescem perpendicularmente ao eixo de carregamento, levando a liga a este modo de fratura [44,69]. Por isso, há uma **inevitável limitação na temperatura de serviço da mesma**.

A revisão desta dissertação indicou que o mecanismo dessa falha é genericamente atribuído à difusão e segregação preferencial do oxigênio pelos contornos de grão, levando ao fenômeno de **fratura intergranular assistida por oxidação (OAIC)**. Em particular, foi ressaltado que, na maioria dos estudos, o papel do NbC nesse processo seria essencial. O carbeto primário tem altíssimo ponto de fusão e é normalmente observado nos contornos de grão do material. A reação do NbC ou (Ni,Ti)C com o oxigênio promoveria sua dissociação e formação de um óxido frágil Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Todavia, quer no presente trabalho ou na literatura, não foi observada quantidade expressiva de NbC distribuído pelos contornos para justificar a fratura tipicamente intergranular, além de outras considerações apresentadas a seguir.

Sabe-se que as propriedades da Inconel 718 em altas temperaturas são determinadas pela quantidade e morfologia dos precipitados  $\gamma'$ ,  $\gamma''$  e  $\delta$  [64,70]. Neste trabalho, a precipitação das segundas fases no material solubilizado ocorreu dinamicamente, ou seja, durante o ensaio de tração. Como resultado destes ensaios, uma faixa de temperaturas intermediária apresentou queda acentuada na ductilidade e aumento na resistência mecânica, para todas as taxas de deformação aplicadas, variando a temperatura de início. O mesmo intervalo revelou superfícies de fratura parcialmente ou completamente intergranulares. Para interpretar este comportamento, deve-se considerar todos os fenômenos atuantes nesta faixa de temperaturas.

**O primeiro deles é o envelhecimento dinâmico**, que também contribui para estas mudanças nas propriedades mecânicas [1,3,6]. A queda na ductilidade constatada que é, também, devido a esse fenômeno não justifica a relação desse comportamento com o aparecimento da fratura intergranular. Sabendo que o material de partida é solubilizado, a exposição a temperaturas elevadas leva, então, ao **segundo fenômeno considerado, a precipitação dinâmica**. Este fator naturalmente levaria ao aumento da resistência do material e queda na elongação, pois os precipitados agem como barreira à movimentação de discordâncias, caracterizando um mecanismo de endurecimento. É possível que resulte em fratura do tipo intergranular se a precipitação for preferencialmente nos contornos [9]. Ainda, o intervalo do OAIC para a Inconel 718 envelhecida, testada sob as mesmas condições de temperatura e taxa de deformação, é significativamente reduzido, da mesma maneira que o intervalo do envelhecimento dinâmico, uma vez que já não há mais a disponibilidade das espécies atômicas, que passam a formar os precipitados [3]. Este fato corrobora com a hipótese de que **a precipitação dinâmica tem influência direta no mecanismo de fragilização estudado**.

Em condições usuais, ou seja, considerando a liga envelhecida por tempos longos (igual ou superior ao tempo comercial de 8h) é comumente afirmado que a precipitação de  $\gamma'$  deve ocorrer entre 600 e 925°C, enquanto  $\gamma''$  precipita também a partir de 600, até cerca de 980°C. Mas, para tempos curtos de envelhecimento, como apresentado na seção 2.5, a temperatura de início tende a ser maior. Na presente investigação, o intervalo de temperaturas do OAIC ocorreu entre 600-750°C até 900°C, com temperatura de início superior quanto mais alta a taxa de deformação. Com isso, pode-se constatar que há semelhança nos intervalos de temperatura da precipitação e da fratura intergranular. Além disso, o mínimo de ductilidade observado em 800 e 850°C corresponde a temperaturas de precipitação quase imediatas segundo [28,63], o que revela que a mesma ocorre em um curto intervalo de tempo.

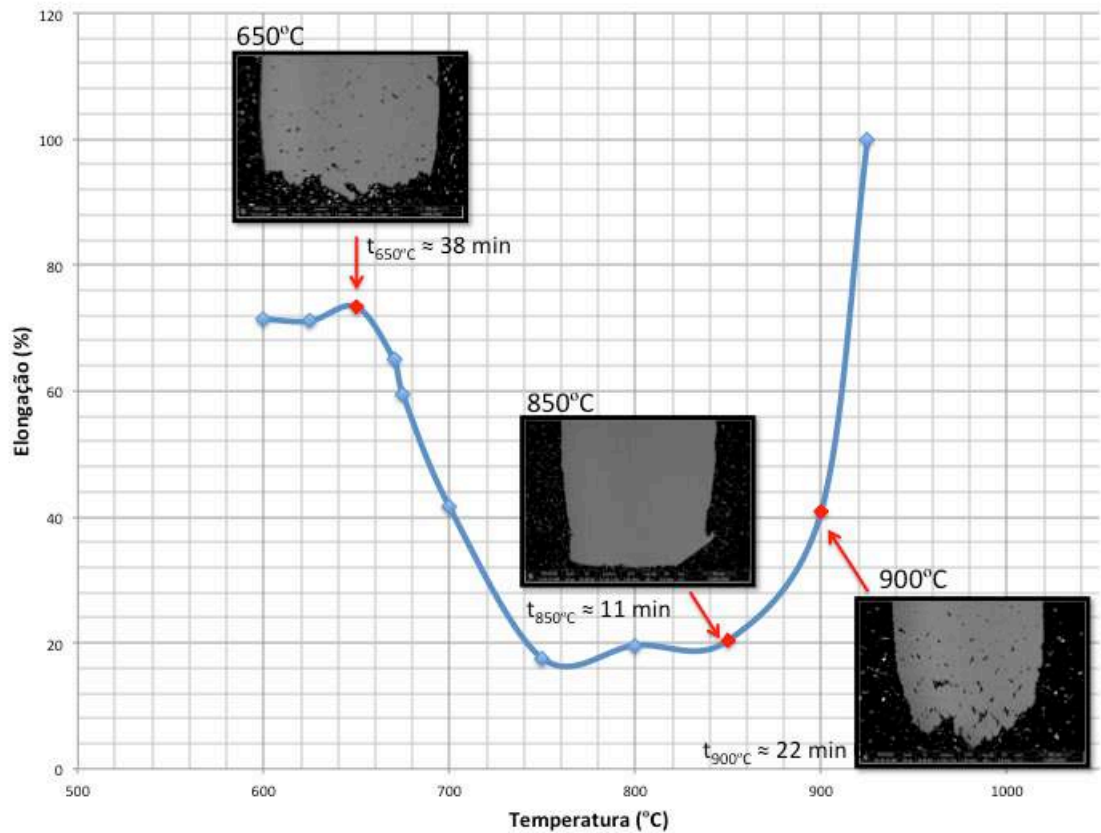
Assim, considerando a cinética de precipitação, grupos de espécies atômicas aglomeram-se em condições termodinamicamente favoráveis antes da precipitação propriamente dita [71]. Envelhecimentos a 706°C por diferentes tempos em amostras de Inconel 718 solubilizadas a 1050°C por 45 minutos foram realizados e identificaram um

aumento de dureza em amostras envelhecidas por 120 e 500s, mesmo não observando a presença de precipitados por MET [71]. As análises por tomografia atômica mostraram a existência dos chamados co-precipitados de  $\gamma'$  e  $\gamma''$ . O segundo forma-se antes e sua proporção é maior nos estágios iniciais do envelhecimento (500s). Assim, na simulação de carregamento a 850°C do presente estudo, que durou aproximadamente 600s, já é possível considerar a presença principalmente de  $\gamma''$ , mesmo que não identificado por MET.

Outra observação acerca do intervalo de temperaturas do OAIC é a presença marcante de trincas secundárias em baixo aumento nas seções longitudinais dos corpos de prova ensaiados nas temperaturas sugeridas de transição do modo de fratura, ou seja, genericamente a 650 e 900°C, considerando a taxa de deformação intermediária. Essas temperaturas aproximam-se daquelas de início e final da faixa favorável à precipitação, como mencionado acima. Além disso, no mínimo de ductilidade, a 850°C, quase não observam-se trincas secundárias em baixo aumento, sugerindo que a propagação da trinca principal ocorreu de maneira catalítica ao longo de toda seção transversal. Neste caso, os mecanismos devem ser concentrados em um plano preferencial e a ruptura se dá antes que outras regiões sofram o efeito da fragilização. Os resultados dos ensaios de tração interrompidos a 50, 73 e 94,4% da deformação total confirmam a hipótese, uma vez que indicam que o aparecimento das trincas aparece entre os dois últimos minutos (Fig. 4-35). Ou seja, na temperatura do mínimo de ductilidade e máximo da cinética de precipitação há maior velocidade na propagação da trinca e consequente fratura intergranular. Figura 5-1 ilustra esse comportamento e destaca os tempos de ruptura.

Diante dos pontos discutidos, pode-se dizer que: na presente investigação, através da caracterização por microscopia, não foram encontradas evidências que suportem a teoria de que a fratura intergranular acontece pela formação do óxido frágil  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a partir da dissociação do NbC nos contornos. Na literatura, a decomposição de NbC primários foi relatada durante o envelhecimento para tempos longos, de cerca de 8h [7,38,39]. Neste estudo, os ensaios até a fratura para a taxa intermediária, na qual o fenômeno foi analisado em mais detalhes, não excedeu o tempo de 53 minutos. Portanto, não se pode afirmar nesta investigação que as análises suportam essa teoria mais aceita.

Alternativamente, os resultados indicam que a precipitação, principalmente de  $\gamma''$ , tenha papel essencial no modo de fratura no intervalo de temperaturas.



**Figura 5-1 – Ductilidade no intervalo do OAIC e seções longitudinais das amostras ensaiadas a 650, 850 e 900°C, na taxa de deformação de  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  e vácuo  $1,7 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ , representando as temperaturas de transição no modo de fratura e do mínimo de ductilidade para a taxa  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Apenas na temperatura intermediária não se observa quantidade expressiva de trincas secundárias em baixo aumento. Os tempos de ruptura também são apresentados.**

Deve-se acrescentar que, além da falta de evidências, para que a oxidação do NbC fosse crível, deveria haver disponibilidade de NbC pelo menos na maioria dos contornos para suprir a quantidade atômica de nióbio para formar  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . No entanto, tal característica não foi confirmada no presente trabalho através da microscopia eletrônica de varredura, em que alguns carbeto de nióbio aparecem dispersos (Figura 3-2). Ainda, a oxidação do carboeto deveria ser rápida o suficiente para ocorrer nos curtos tempos de

ensaio. Inclusive, os contornos mais afastados da superfície só teriam as condições para essa transformação com a propagação da trinca, para promover a disponibilidade de oxigênio. Durante todo o desenvolvimento deste trabalho não foi encontrado na literatura, afinal, estudos que apresentassem a oxidação intergranular pelo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  decorando os contornos de grão, a fim de justificar que esse seja o mecanismo controlador do processo de fragilização. O cálculo da energia de ativação diz, inclusive, que a autodifusão do nióbio no níquel é determinante ao início do OAIC, suportando a importância da segregação, que precede a precipitação, e da mesma.

Os estudos reunidos da literatura apresentados na seção 2.7 trataram, em sua maioria, de simulações em fluência e fadiga de baixo ciclo. Um deles observou o crescimento de trincas em condições de fluência, em que foi identificado o enriquecimento de nióbio na superfície, assim como nos contornos, com o tempo, em exposição ao ar por 1 hora a  $700^\circ\text{C}$ , além da absorção de oxigênio na superfície enriquecida [9]. Essa segregação também justifica a precipitação preferencial de  $\gamma''$  nos contornos. Embora não tenha relação direta com os ensaios de tração, esta referência indica a possibilidade de o que ocorreu durante o tratamento térmico possa ocorrer nos ensaios de tração, inclusive no tempo de encharque. Ao justificar a fragilização, por sua vez, os autores afirmam que a principal fonte de nióbio seria da decomposição do NbC, embora a segregação do elemento tivesse papel importante em tal comportamento. A formação de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é apenas sugerida como parte do mecanismo, mas não evidenciada.

Outro estudo mais recente citou diversos autores que suportam a teoria de que o processo de oxidação durante o carregamento seja governado pela oxidação do NbC, formando o pentóxido de nióbio [45]. O trabalho apresentou resultados de fadiga de baixo ciclo realizados a  $650^\circ\text{C}$ , expondo a liga ao ar por um período de 100h. Por microscopia eletrônica, foram identificados carbeto oxidados, relacionados pelo aumento de seu volume específico, formados após a passagem da trinca, uma vez que não houve evidência de deformação plástica ou fratura dos mesmos. Este resultado indica que a oxidação dos carbeto pode ter ocorrido somente pelo longo tempo de exposição e não necessariamente ter causado a fratura intergranular.



Adicionalmente, os mesmos autores apresentam a teoria alternativa de a fratura intergranular na Inconel 718 não ser resultado da formação intensa de produtos de oxidação nos contornos de grão, mas da propagação de trincas controlada pela difusão de um elemento fragilizante com o tempo, que pode ser do próprio material ou da atmosfera. A essa descrição foi atribuído o termo “fragilização dinâmica”. Além da concentração do elemento fragilizante na superfície, o que diminui a coesão dos contornos, fatores como o nível de tensões, a mobilidade dada pela temperatura e a difusividade do elemento no material em questão seriam decisivos no processo de fragilização. A difusão sob tensão, por sua vez, seria determinante na adsorção do elemento fragilizante na superfície do material e na decoesão da região afetada à frente de uma trinca ou vazio. Esta descrição se refere ao oxigênio e, com isso, os autores atribuem a pressão parcial do mesmo à fragilização dinâmica a 650°C, segundos ensaios de flexão a quatro pontos.

Até aqui essa discussão pretendeu esclarecer os motivos para a reformulação da teoria da fratura intergranular assistida por oxidação, que indica a oxidação do NbC como principal fonte de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nos contornos de grão, levando à fratura intergranular com o carregamento. Além da falta de consenso na literatura, como brevemente recordado, existem fatores duvidosos como a disponibilidade insuficiente de NbC nos contornos, a discrepância entre os tempos de oxidação pela dissociação do carbetos e os tempos de ensaio e a quase ausência de trincas secundárias na região do mínimo de ductilidade. Nessa mesma condição, inclusive, a precipitação não foi reconhecida nas análises por MET, o que é bastante intrigante. Com isso, os resultados sugerem que o mecanismo envolva principalmente a segregação de elementos, que promoverão a oxidação e afetarão a coesão dos contornos, além da fina precipitação dinâmica nestas regiões, gerando tensionamento e vazios pelo acúmulo de tensões localizadas.

Portanto, a fim de agregar à teoria já existente, considera-se primeiramente a ação da temperatura. Ao atingir uma temperatura crítica, esta promove a segregação preferencial do nióbio para a superfície e contornos de grão do material, o que é compatível com a cinética de ocorrência do fenômeno, cuja manifestação termodinâmica de início do mesmo foi associada a uma energia de ativação de 223kJ/mol. Esse valor tem correspondência aproximada a difusão do nióbio na matriz de níquel [56,57]. A

segregação vai anteceder a precipitação principalmente de  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ), embora o nióbio também possa formar  $\gamma'$  e, considerando tempos e/ou temperaturas maiores,  $\delta$ . A presença de oxigênio, por sua vez, oxida o nióbio disponível. Em relação à disponibilidade de oxigênio, foi concluído nesse estudo que o aumento de átomos por unidade de volume em até 9 vezes não resulta em um comportamento mais frágil. O mesmo foi observado em testes a pressões parciais de oxigênio crescentes [8]. Tal constatação não diminui a relevância do oxigênio no mecanismo, apenas aponta a importância de um conjunto de fatores para que a transição no modo de fratura se manifeste. Cabe destacar que este trabalho não suporta as afirmações que sugerem o  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  como principal formador do óxido frágil responsável pela fratura [11]. A presente discussão sugere que não há tempo suficiente para a decomposição do  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  recém formado nos contornos, o que disponibilizaria nióbio para formação do óxido.

E, assim como a temperatura, o estado de tensões também é essencial. A combinação da segregação preferencial do nióbio nos contornos de grão, consequente oxidação do elemento e a precipitação principalmente de  $\gamma''$ , gera ao longo dos contornos regiões de concentração de tensão e a abertura de trincas que, sob a ação da tensão de carregamento levam, por fim, a propagação de trinca instável e fratura intergranular. A oxidação do nióbio, proveniente da segregação ou, eventualmente, da decomposição do  $\text{NbC}$  nos contornos, deve acontecer paralelamente ao crescimento das trincas. A Figura 5-2 apresenta um esquema da configuração que leva o material a falhar por fratura frágil. Na imagem, o oxigênio se difunde por um contorno de grão (CG), enquanto há uma migração de nióbio para a região e fina precipitação de  $\gamma''$ . O  $\text{NbC}$ , que pode estar localizado na região, pode vir a se decompor e disponibilizar Nb para oxidação.

O fim do OAIC foi atribuído à recuperação da ductilidade, ao aspecto da superfície de fratura a 900°C com o reaparecimento de *dimples* e ao término da faixa de temperaturas favorável à precipitação. Neste momento, a formação da camada de óxido protetora  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  torna a ser termodinamicamente favorável e consome o oxigênio para tal [72]. A presença deste óxido foi identificada por EDS a 925°C (Figura 4-43).

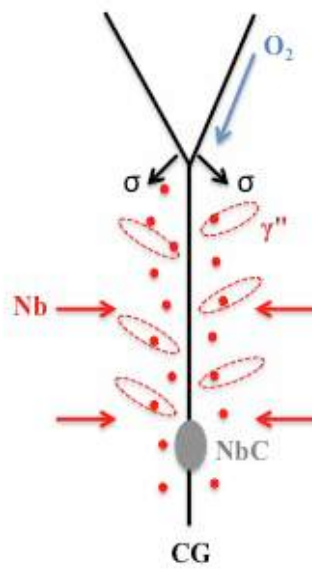


Figura 5-2 – Esquema do mecanismo que leva ao OAIC no contorno de grão (CG).

## 6. CONCLUSÕES

Assim, de acordo com a caracterização realizada e as considerações finais apresentadas na seção anterior, conclui-se que:

- O intervalo de temperaturas do OAIC foi adequadamente estabelecido para a Inconel 718 na condição solubilizada, para todas as taxas de deformação, a partir da combinação dos resultados de ductilidade e da observação de trincas intergranulares nas seções longitudinais dos corpos de prova. As temperaturas de transição sugeridas variaram conforme a taxa de deformação, aumentando para taxas mais rápidas, enquanto em todos casos a temperatura de fim do fenômeno manteve-se a mesma.
- A característica marcante das propriedades mecânicas da Inconel 718 no intervalo do OAIC é a queda brusca de ductilidade. No mesmo intervalo também foram observados elevados níveis de tensão. No entanto, estes são consequência dos mecanismos de endurecimento concomitantes ao OAIC, quais sejam envelhecimento dinâmico ou a precipitação dinâmica.
- Os resultados indicaram a necessidade de reformular a teoria mais comumente aceita do OAIC. Esta aponta a dissociação do NbC como principal fonte de nióbio elementar que, com a difusão do oxigênio pelos contornos, reage formando  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nesta região, levando à fratura intergranular com o carregamento em uma faixa de temperatura crítica. Aliada à falta de consenso da literatura, foram identificadas pouca disponibilidade de NbC nos contornos de grão e discrepância entre os tempos de oxidação por sua dissociação e os tempos de ruptura.
- A redução do vácuo de  $1,7 \times 10^{-1}$  mbar para  $1,5 \times 10^{-2}$  mbar foi realizada para simular o aumento da oferta de oxigênio, em cerca de 9x, no ensaio de tração a quente. Os resultados mostraram, através da comparação das curvas de tensão vs deformação para as mesmas temperaturas nos dois tipos de vácuo, que esta variável não acelerou a fragilização por ambiente. Portanto, o

oxigênio mostra-se necessário ao fenômeno de oxidação, porém sua disponibilidade não é fator controlador do processo.

- Foi observado que as temperaturas de transição no modo de fratura correspondem a temperaturas aproximadas de início e fim da precipitação das fases endurecedoras, com a temperatura do mínimo de ductilidade correspondendo a maior cinética de precipitação, principalmente de  $\gamma''$ . Uma quantidade considerável de trincas secundárias também são observadas em baixo aumento nas temperaturas de transição, diferentemente do mínimo de ductilidade. Neste caso, as trincas secundárias formam-se no último minuto anterior à fratura e propagam-se de maneira catalítica, o que foi verificado a partir de ensaios de tração interrompidos a 850°C na taxa de deformação  $3,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  e vácuo de  $1,7 \times 10^{-2}$  mbar. Com isso, sugere-se que a segregação de nióbio para os contornos paralelamente à precipitação dinâmica forneçam as condições para a fragilização na presença do oxigênio. O nióbio elementar é oxidado e o estado de tensões provocado pela precipitação levam ao surgimento de trincas que se propagam instavelmente no carregamento.
- O cálculo da energia de ativação ao início do OAIC, no valor de 223kJ/mol, encontra-se dentro da faixa sugerida para a difusão do nióbio no níquel, o que corrobora com a hipótese anterior. Assim, o mecanismo envolve principalmente a segregação de nióbio que, numa temperatura crítica e com a presença de oxigênio irá se oxidar na região de contorno de grão e afetar a coesão dos mesmos. Isto devido a ocorrer paralelamente ao crescimento de trincas, abertas com o estado de tensão provocado pela precipitação dinâmica na região do contorno, somada à tensão de carregamento.
- O conhecimento disponível na literatura e a abordagem tomada no presente trabalho não permite descartar, como contribuição secundária, a dissolução do NbC e/ou  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  como fonte de nióbio metálico para a região de contorno.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] VALLE, L. C. M., *Efeitos da Solubilização e do Envelhecimento na Microestrutura e nas Propriedades Mecânicas da Superliga Inconel 718*. M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- [2] GARAT, V., DELEUME, J., CLOUÉ, J-M., ANDRIEU, E., "High temperature intergranular oxidation of alloy 718", *Superalloys 718, 625, 706 Derivatives*, pp. 559–569, 2005.
- [3] REZENDE, M.C., *Estudo sobre o efeito de diferentes tratamentos térmicos na ocorrência de envelhecimento dinâmico no Inconel 718*. D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
- [4] DECKER, R.F., "The Evolution of Wrought Age-Hardenable Superalloys - Nickel: a Century of Innovation - Overview", *Journal of The Minerals, Metals and Materials Society*, v.58, n.9, pp. 32–36, 2006.
- [5] FOURNIER, L., DELAFOSSE, D., MAGNIN, T., "Oxidation induced intergranular cracking and Portevin-Le Chatelier effect in nickel base superalloy 718", *Materials Science Engineering A*, v.316, pp.166–173, 2001.
- [6] REZENDE, M.C., ARAÚJO, L.S., GABRIEL S.B. *et al*, "Oxidation assisted intergranular cracking under loading at dynamic strain aging temperatures in Inconel 718 superalloy", *Journal of Alloys and Compounds*, v.643, pp. S256–S259, 2015.
- [7] GAO, M., WEI, R. P., "Grain Boundary Niobium Carbides In Inconel 718", *Scripta Materialia*, v.37, n.12, pp. 1843–1849, 1997.
- [8] SHIMADA, S., INAGAKI, M., "A kinetic study on oxidation of niobium carbide", *Solid State Ionics*, v.62, pp. 312–317, 1993.
- [9] GAO, M., DWYER, D.J., WEI, R.P., "Niobium Enrichment and Environmental Enhancement of Creep Crack Growth in Nickel-Base Superalloys", *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.32, n.8, pp.1169–1174, 1994.

- [10] WEI, R.P., MILLER, C., HUANG, Z. *et al*, "Oxygen enhanced crack growth in nickel-based superalloys and materials damage prognosis", *Engineering Fracture Mechanics*, v.76, pp. 715–727, 2009.
- [11] MILLER, C., SIMMONS, G., WEI, R., "High temperature oxidation of Nb, NbC and Ni 3 Nb and oxygen enhanced crack growth", *Scripta Materialia*, v.42, pp.227–232, 2000.
- [12] SIMS, C. T., "A History of Superalloy Metallurgy for Superalloy Metallurgists", *The Superalloys*, pp. 399–419, 1984.
- [13] AKCA, E., GURSEL, A., "A Review on Superalloys and IN718 Nickel-Based INCONEL Superalloy", *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, v.3, n.1, pp.15–27, 2013.
- [14] ARAÚJO, L.S., *Processamento e caracterização de superliga de níquel 718 para aplicações nucleares*. D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2012.
- [15] ASM, *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys*, 2000.
- [16] MANKINS, W., LAMB, S., "Nickel and Nickel Alloys". In: ASM International, *ASM Handbook - Vol.2*, 2005.
- [17] ANDERSON, M., THIELIN, A. L., BRIDIER, F. *et al*, " $\delta$  Phase precipitation in Inconel 718 and associated mechanical properties", *Materials Science Engineering A*, v.679, pp. 48–55, 2017.
- [18] SMITH, G. D., PATEL, S. J., "The Role of Niobium in Wrought Precipitation-Hardened Nickel-Base Alloys", *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, pp. 135–154, 2005.
- [19] DUPONT, J. N., LIPPOLD, J. C., KISER, S. D., *Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-Base Alloys*, John Wiley & Sons, 2011.
- [20] SMALLMAN, R.E., BISHOP, R.J., "Modern Alloy Developments". In: *Modern*

*Physical Metallurgy and Materials Engineering*, 6 ed., pp. 297–319, 1999.

- [21] BROOKS, C.R., *Heat Treatment, Structure and Properties of NonFerrous Alloys*, 1982.
- [22] CRAIG, B., ANDERSON, D., *Handbook of Corrosion Data*, ASM International, 1995.
- [23] SUNDARARAMAN, M., MUKHOPADHYAY, P., BANERJEE, S., "Carbide precipitation in Nickel Base Superalloys 718 and 625 and their effect on mechanical properties", *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, pp. 367–378, 1997.
- [24] CONNÉTABLE, D., TER-OVANEISSIAN, B., ANDRIEU, É., "Diffusion and segregation of niobium in fcc-nickel", *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.24, 2012.
- [25] ORADEI-BASILE, A., RADAVIDICH, J. F., "A current T-T-T Diagram for Wrought Alloy 718", *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, pp. 325–335, 1991.
- [26] MURATA, Y., MORINAGA, M., YUKAWA, N. *et al*, "Solidification Structures of Inconel 718 with Microalloying Elements", *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, pp.81–88, 1994.
- [27] ASM, *ASM Metals Handbook: Properties and selection of nonferrous alloys and special purpose materials: nickel and nickel alloys*, 1990.
- [28] THOMAS, A., EL-WAHABI, M., CABRERA, J. M. *et al*, "High temperature deformation of Inconel 718", *Journal of Materials Processing Technology*, v.177, pp.469–472, 2006.
- [29] SLAMA, C., ABDELLAOUI, M., "Structural characterization of the aged Inconel 718", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 306, pp. 277–284, 2000.
- [30] AZADIAN, S., WEI, L.Y., WARREN, R., "Delta phase precipitation in inconel



718", *Materials Characterization*, v.53, pp. 7–16, 2004.

- [31] SLAMA, C., CIZERON, G., "Étude du comportement structural de l'alliage NC 19 Fe Nb (Inconel 718)", *Journal de Physique III*, pp. 665–688, 1997.
- [32] DAVIS, J. R., *Heat Resistant Materials - ASM Specialty Handbook*, ASM International, 1997.
- [33] WOODFORD, D. A., "Gas phase embrittlement and time dependent cracking of nickel based superalloys", *Energy Materials Materials Science and Engineering for Energy Systems*, pp. 59–79, 2006.
- [34] KITAGUCHI, H. S., LI, H. Y., EVANS, H. E. *et al*, "Oxidation ahead of a crack tip in an advanced Ni-based superalloy", *Acta Materialia*, v.61, pp. 1968–1981, 2013.
- [35] GAO, M., DWYER, D. J., WEI, R. P., "Chemical and Microstructural Aspects of Creep Crack Growth in Inconel 718 Alloy", *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, pp. 581–592, 1994.
- [36] PETTIT, F. S., MEIER, G. H., "Oxidation and Hot Corrosion of Superalloys", *Fifth International Symposium on superalloys*, pp. 651–687, 1984.
- [37] NICO, C., MONTEIRO, T., GRAÇA, M. P. F., "Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects", *Progress in Material Sciences*, v. 80, pp. 1–37, 2016.
- [38] VALERIO, P., GAO, M., WEI, R. P., "Environmental Enhancement of Creep Crack Growth in Inconel 718 by Oxygen and Water Vapor", *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 30, pp. 1269–1274, 1994.
- [39] PANG, X. J., DWYER, D. J., GAO M. *et al*, "Surface Enrichment and Grain Boundary Segregation of Niobium in Inconel 718 Single and Poly-Crystals", *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.31, pp. 345–350, 1994.
- [40] HUANG, Z., IWASHITA, C., CHOU, I. *et al*, "Environmentally assisted,

- sustained-load crack growth in powder metallurgy nickel-based superalloys", *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.33, pp. 1681–1687, 2002.
- [41] GARAT, V., CLOUE, J. M., POQUILLON D. *et al*, "Influence of Portevin-Le Chatelier effect on rupture mode of alloy 718 specimens", *Journal of Nuclear Materials*, v.375, pp. 95–101, 2008.
- [42] TER-OVANEISSIAN, B., POQUILLON, D., CLOUÉ, J. M. *et al*, "Influence of local mechanical loading paths on the oxidation assisted crack initiation of alloy 718", *Materials Science and Engineering A*, v.533, pp. 43–49, 2012.
- [43] DELAUNAY, F., BERTHIER, C., LENGLET, M. *et al*, "SEM-EDS and XPS Studies of the High Temperature Oxidation Behaviour of Inconel 718", *Microchimica Acta*, v.132, pp. 337–343, 2000.
- [44] NÉMETH, A. A. N., CRUDDEN, D. J., ARMSTRONG, D. E. J. *et al*, "Environmentally-assisted grain boundary attack as a mechanism of embrittlement in a nickel-based superalloy", *Acta Materialia*, v.126, pp. 361–371, 2017.
- [45] KRUPP U., "Dynamic Embrittlement - Time-dependent Quasi-brittle Intergranular Fracture at High Temperatures", *International Materials Reviews*, v.50, pp. 83–97, 2005.
- [46] PFAENDTNER, J. A., MCMAHON C. J., "Oxygen-induced Intergranular Cracking of a Ni-Base Alloy at Elevated Temperatures - An Example of Dynamic Embrittlement", *Acta Materialia*, v.49, pp. 3369–3377, 2001.
- [47] BOSE, S. K., GRABKE, H. J., "Diffusion coefficient of C in Fe-Ni Austenite in the Temperature Range 950-1100C", *Zeitschrift Fur Metallkunde*, v. 69, pp. 8–15, 1978.
- [48] SMITHELLS, C. J., *Smithells Metals Reference Book*, 6 ed., Butterworths, 1983.
- [49] ČERMÁK, J., MEHRER, H., "Tracer diffusion of carbon in Fe-Ni-Cr-C alloys", *Materials Science and Engineering A*, v.174, pp. 171–175, 1994.

- [50] PRUTHI, D.D., ANAND, M. S., AGARWALA, R. P., "Diffusion of Chromium in Inconel-600", *Journal of Nuclear Materials*, v.64, pp. 206–210, 1977.
- [51] LACOMBE, P., "Colloque sur les Joints de Grains", *Presses Universitaires de France*, pp. 56–67, 1961.
- [52] BROWN, A. M., ASHBY, M. F., "Correlations for diffusion constants", *Acta Metallurgica*, v.28, pp.1085–1101, 1980.
- [53] ČERMÁK, J., ČOCHNÁR, Z., "Self-diffusion of <sup>63</sup> Ni along dislocations", *Materials Science and Engineering A*, v. 174, pp. 9–13, 1994.
- [54] SWALIN, R. A., MARTIN, A., "Solute diffusion in nickel-base substitutional solid solutions", *J. Metals*, v.8, 1956.
- [55] JUNG, S.B., YAMANE, T., MINAMINO, Y. *et al*, "Interdiffusion and its size effect in nickel solid solutions of nickel-cobalt, nickel-chromium and nickel-titanium", *Journal of Materials Science Letters*, v.11, pp.1333–1337, 1992.
- [56] PATIL, R. V., KALE, G. B., GAWDE, P. S., "Diffusion reactions in titanium/Inconel-600 system", *Journal of Nuclear Materials*, v.297, pp. 153–160, 2001.
- [57] KUROKAWA, S., RUZZANTE, J. E., HEY, A. M. *et al*, "Diffusion of Niobium in Fe and Fe Alloys", *Metal Science*, v.17, n.9, pp. 433–438, 1983.
- [58] SARMAH, R., ANANTHAKRISHNA, G., "Correlation between band propagation property and the nature of serrations in the Portevin-Le Chatelier effect", *Acta Materialia*, v.91, pp. 192–201, 2015.
- [59] HAN, G. M., TIAN, C. G., CUI, C.Y. *et al*, "Portevin-Le Chatelier Effect in Nimonic 263 Superalloy", *Acta Metallurgica Sinica. (English Letters)*, v. 28, 2015.
- [60] CEN, "EN 10002-5 Metallic materials — Tensile testing — Part 5 : Method of testing at elevated temperature", UDC 669:620.172.251.2, 1991.
- [61] MATERIALS, T., *The Materials Information Company*, v.2, pp. 3470, 2001.

- [62] LIU, A. F., *Mechanics and Mechanisms of Fracture : An Introduction*, 2005.
- [63] SUN YING, C., XIFENG, L., XIANGYU, Y. *et al*, "Fracture Morphologies of Advanced High Strength Steel During Deformation", *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, v.27, pp. 101–106, 2014.
- [64] ZHANG, H., LI, C., LIU, Y. *et al*, "Precipitation behavior during high-temperature isothermal compressive deformation of Inconel 718 alloy", *Materials Science and Engineering A*, v.677, pp. 515–521, 2016.
- [65] MITCHELL, A., SCHMALZ, A.J., SCHVEZOV C. *et al*, "The Precipitation of Primary Carbides in Alloy 718", *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, pp. 65–78, 1994.
- [66] TMS, *Materials Processing Fundamentals*, 1 ed, Wiley-TMS, 2013.
- [67] KOSTRYZHEV, A.G., AL SHAHRANI, A., ZHU C. *et al*, "Effect of deformation temperature on niobium clustering, precipitation and austenite recrystallisation in a Nb-Ti microalloyed steel", *Materials Science and Engineering A*, v.581, pp. 16–25, 2013.
- [68] CHEN, J., DONGARE, A. M., "Role of grain boundary character on oxygen and hydrogen segregation-induced embrittlement in polycrystalline Ni", *Journal of Materials Science*, v.52, pp. 30–45, 2017.
- [69] WU, W. P., LI, N. L., LI, Y. L., "Molecular dynamics-based cohesive zone representation of microstructure and stress evolutions of nickel intergranular fracture process: Effects of temperature", *Computational Materials Science*, v.113, pp. 203–210, 2016.
- [70] NAKAI, K., OHARA, Y., OHTSUBO, H. *et al*, "Effects of Lattice Defect Behaviors on Pre-precipitation Stages of  $\gamma'$  and  $\gamma''$  Phases in a Ni-base Superalloy", *ISIJ International*, v. 36, pp.187–193, 1996.
- [71] ALAM, T., CHATURVEDI, M., RINGER, S.P. *et al*, "Precipitation and clustering in the early stages of ageing in Inconel 718", *Materials Science and Engineering*

*A*, v. 527, pp.7770–7774, 2010.

- [72] GREENE, G. A., FINFROCK, C. C., "Oxidation of Inconel 718 in Air at High Temperatures", *Oxidation of Metals*, v. 55, pp. 505–521, 2001.